THESE DE CONCURSO

DO

Dr. José Alves de Mello

Concurso para a cadeira de chimica mineral

DA SYNTHESE
EM CHIMICA MINERAL

DO

D.r JOSÉ ALVES DE MELLO

oppositor da secção de sciencias accessorias da Faculdade de Medicina da Bahia,
1° cirurgião honorario do corpo de saude do exercito,
cavalheiro da Imperial Ordem da Rosa,
e condecorado com a medalha da campanha geral do Paraguay, etc.

BAHIA
IMPRENSA ECONOMICA
22 — Rua dos Algibebes — 22

1875

FACULDADE DE MEDICINA DA BAHIA

DIRECTOR

O Exm. Sr. Conselheiro Dr. ANTONIO JANUARIO DE FARIA

VICE-DIRECTOR

O Exm. Sr. Conselheiro Dr. VICENTE FERREIRA DE MAGALHÃES

LENTES PROPRIETARIOS

Os Illms. Srs. Drs. — 1º Anno

Cons. Vicente Ferreira de Magalhães. — Physica em geral, e particularmente em suas applicações á medicina.
.... Chimica e mineralogia.
Barão de Itapoan.................... Anatomia descriptiva.

2º Anno

Antonio de Cerqueira Pinto.......... Chimica organica.
Jeronymo Sodré Pereira............. Physiologia.
.... Botanica e Zoologia.
Barão de Itapoan.................... Repetição de Anatomia descriptiva.

3º Anno

Cons. Elias José Pedrosa............. Anatomia geral e Pathologica.
Egas Carlos Moniz Sodré de Aragão.. Pathologia geral.
Jeronymo Sodré Pereira............. Continuação de Physiologia

4º Anno

Domingos Carlos da Silva............ Pathologia externa.
Demetrio Cyriaco Tourinho.......... Pathologia interna.
.... Partos, molestias de mulheres pejada e de meninos recem-nascidos.

5º Anno

Demetrio Cyriaco Tourinho.......... Conntinuação de Pathologia interna.
Luiz Alvares dos Santos............. Materia medica e Therapeutica.
José Antonio de Freitas.............. Anatomia topographica, Medicina operatoria e Apparelhos.

6º Anno

Rozendo Aprigio Pereira Guimarães.. Pharmacia.
Francisco Rodrigues da Silva........ Medicina Legal.
Domingos Rodrigues Seixas.......... Hygiene.

José Affonso Paraizo de Moura....... Clinica externa, do 3º e 4º anno.
Cons. Antonio Januario de Faria..... Clinica interna, do 5º e 6º anno.

OPPOSITORES

Ignacio José da Cunha..............
Pedro Ribeiro d'Araujo..............
José Ignacio de Barros Pimentel..... Secção accessoria.
Virgilio Climaco Damazio............
José Alves de Mello.................

Augusto Gonsalves Martins..........
Antonio Pacifico Pereira.............
Alexandre Affonso de Carvalho...... Secção cirurgicas.
José Pedro de Souza Braga..........
....

Claudemiro Augusto de Moraes Caldas
Ramiro Affonso Monteiro............
Manoel Joaquim Saraiva............ Secção medica.
José Luiz de Almeida Couto.........
....

SECRETARIO

O Sr. Dr. CINCINNATO PINTO DA SILVA

OFFICIAL DA SECRETARIA

O Sr. Dr. THOMAZ D'AQUINO GASPAR

A Faculdade não approva nem reprova as opiniões emittidas nas these que lhe são apresentadas.

Á ILLUSTRADA CONGREGAÇÃO

DA

Faculdade de Medicina da Bahia

AO EXM. SR.

Visconde de Serguimerim

DA SYNTHESE EM CHIMICA MINERAL

PRIMEIRA PARTE

Considerações geraes sobre os methodos analytico e synthetico

Para determinar a natureza e as proporções relativas dos elementos que fazem parte constitutiva de um corpo, empregam os chimicos dois methodos geraes e differentes : a *analyse* e a *synthese*.

Si bem que estes termos exprimam de modo abstracto processos logicos do espirito humano, que ora decompõe uma noção complexa em uma serie de noções mais simples, ora forma uma noção geral por meio de noções particulares ; todavia não ha sciencia, em que tenham elles uma significação tão clara, tão preciza e tão completa, quanto em chimica.

Em philosophia natural, analysar é decompôr uma substancia em seos elementos ; synthetisar é ao contrario reconstituir um corpo por intermedio dos elementos que devem formal-o.

Procurando-se comprehender, inda que de leve, a extensão e o alcance que esses dois methodos experimentaes têm na sciencia, reconhece-se sem custo serem as suas concepções fundamentaes as mesmas, quer com relação ao estudo das materias mineraes, quer no tocante aos compostos organicos.

Com effeito : no reino organico, como no inorganico, as leis geraes que regem as combinações e decomposições dos corpos são realmente identicas ; as forças em actividade não são distinctas ; a affinidade chimica é uma e unica.

Tomemos uma rocha natural, o granito por exemplo, e vejamos como a chimica mineral procede ao exame d'esta substancia (Berthelot).

É facil reconhecer-se á primeira vista ser esta rocha formada pela associação de trez mineraes distinctos, a saber : cristaes brancos, duros e transparentes — é o quartzo ou cristal de rocha ; outros cristaes menos duros, laminosos e de diversas côres — é o feldspatho ; enfim palhêtas delgadas, brilhantes e flexiveis — é a malacachêta.

Quebrando-se, pois, o granito, pode-se resolvêl-o inteiramente n'estas trez substancias : quartzo, feldspatho e malacachêta. Cada uma d'ellas preexiste na rocha, constituindo uma especie mineral distincta, dotada de propriedades determinadas : a operação pela qual separaram-se estas especies é denominada — *analyse immediata.*

N'esse genero de investigação, o trabalho do chimico não está ainda terminado. Convem que elle opere de novo sobre cada uma d'estas especies, afim de que, destruindo-as, possa extrahir d'ellas os corpos simples.

Conseguintemente decompõe o quartzo em oxygenio e silicio : resolve a principio o feldspatho em acido silico, alumina e potassa ; decompõe parcialmente estas ultimas substancias em os seos radicaes e em oxygenio, procedendo afinal do mesmo modo com a malacachêta até chegar á separação das diversas partes, que a compõem. Aqui toda decomposição ulterior é impossivel ; a sciencia esgotou, por assim dizer, todos os recursos de que podia dispôr ; chegou por fim a isolar os elementos, corpos indecomponiveis, e de que não se pode tirar mais de uma especie de materia no estado actual de nossos conhecimentos : é o que chama-se — *analyse elementar.*

Resulta, porem, d'estes factos que, decompondo as substancias até seos elementos, não tem por certo a chimica resolvido todo o problema : para completal-o, demonstrando nada haver omittido em suas investigações analyticas, é preciso recompôr a rocha com suas propriedades primitivas ; torna-se necessario, em summa, operar por *synthese.*

Reunindo então os elementos, que lhe foram revelados pela analyse, promove a união do potassio, do aluminio e silicio com o oxygenio, produzindo d'est'arte a potassa, a alumina e a siliça. Combinando por processos apropriados estes trez ultimos corpos, e ainda o oxygenio com o silicio, terá o feldspatho e o quartzo reconstituidos, obtendo tambem por uma

marcha semelhante a formação da malacachêta. Vê-se, pois, que, graças ao concurso da analyse e synthese mineralogicas, acham-se formados todos os principios immediatos da rocha natural.

Façamos agora applicação d'estas mesmas ideias ao estudo chimico dos seres organisados ou vivos.

Seja uma materia vegetal : o limão (Berthelot).

A principio e por meios puramente mecanicos pode-se resolver esta substancia em dois productos inteiramente distinctos : o succo e a casca. O succo, como todos sabem, é acido, assucarado e ligeiramente mucilaginoso. Ora taes propriedades residem por sem duvida em certos principios immediatos, susceptiveis de ser isolados ; a saber : a agua, principio liquido que serve de vehiculo a todos os outros ; o acido citrico, corpo solido, cristallisado, que dá acidez ao fructo ; a saccharose, a glycose e a levulose que dão-lhe por sua vez o sabor assucarado ; uma materia gommosa particular e um principio analogo á albumina, que communicam-lhe a consistencia mucilaginosa ; e finalmente diversos saes, si bem que em mui pequena quantidade.

Não é menos exacto encerrar tambem a casca diversos principios immediatos. Com effeito ; pela pressão obtemos a essencia de limão ; pela acção do ether extrahimos uma materia amarella, ficando um residuo de natureza fibrosa e insoluvel. Tal é a composição chimica immediata d'este corpo : assim como o granito, é elle formado pela associação de muitas substancias.

Procedendo á analyse elementar d'estes principios, do mesmo modo que o fizemos com relação aos da rocha natural, vemos que sob a influencia do calor o oleo essencial de limão reduz-se a dois elementos : carbono e hydrogenio. O assucar de canna, por sua vez funde-se, torna-se amarello, se intumesce, depois ennegrece decompondo-se, e dando carvão e agua : conseguintemente o assucar encerra carvão associado ao hydrogenio e oxygenio, pois que são estes dois ultimos corpos os elementos d'agua. Proseguindo o curso d'essas decomposições chegaremos tambem ao conhecimento de que os mesmos elementos entram na formação das outras especies de assucar, na constituição do acido citrico, da gomma e do principio lenhoso ; fornecendo, porem, a albumina alem d'estes corpos — azoto.

Carbono, hydrogenio, oxygenio e azoto são pois os ultimos termos

a que podem reduzir-se as diversas especies chimicas d'este vegetal, quando atormentadãs pela analyse.

Indaguemos, agora, si pela synthese podemos chegar a recompôr os principios immediatos, de cuja união resultou esta substancia. Aqui foram certamente grandes e innumeras as difficuldades da sciencia, quando avida e inquieta procurava attingir a esse desideratum.

Si em chimica mineral a synthese desde logo se impoz, como condição indispensavel para a formação de quasi todos os compostos ; não succedeo o mesmo á chimica organica, que só n'essses ultimos tempos poude vêl-a practicavel nos seus dominios.

Nem podia deixar de assim ser : as ideias que reinavam então, justicavam até certo ponto não só o mau exito, sinão tambem a improcedencia dos meios de experimentação.

E em verdade ; renunciando apresentar a celebre opinião de Buffon sobre a existencia de uma materia organica animada, geralmente espalhada nas substancias vegetaes e animaes por ser de prompto refutada pelo facto da identidade dos elementos chimicos em todos os seres da natureza; omittindo tambem a ideia de uma força vital, tendo uma acção propria para modificar as affinidades chimicas, visto dar-lhe Wöhler o mais cabal desmentido pela formação artificial da urea ; não fallando ainda da transformação do acido cyanhydrico em acido formico, pouco tempo depois posta em practica pelo sr. Pelouze, e nem tão pouco da producção do chloruretо de carbono e do acido acetico por meio do acido sulfocarbonico feita pelo sr. Kolbe ; abstrahindo finalmente dos poucos trabalhos dos srs. Frankland, Wurtz e Schorlemmer relativos aos carburetos de hydrogenio, e dos srs. Simpson, Kekulé, Müller e outros respectivamente aos acidos organicos ; vemos comtudo que o methodo synthetico não tinha o impulso que fôra para desejar.

É assim que em 1849 Berzelius, apesar d'estes conhecimentos, escrevia o seguinte :

« Na natureza viva, parece que os elementos obedecem a leis inteiramente diversas das que os regem na natureza inorganica. . . . .

Si chegassemos a descobrir a causa d'essa differença, descoberta tambem estaria a chave da theoria da chimica organica ; mas esta theoria achase tão recondita, que não ha, ao menos por ora, esperança alguma de des-

vendal-a. Ainda que conseguissemos, pelo tempo adiante, produzir por meio de corpos inorganicos muitas substancias de composição analoga á dos productos organicos, esta imitação incompleta seria ainda muito modesta para que podessemos esperar produzir corpos organicos, assim como conseguimos no maior numero de casos confirmar a analyse dos corpos mineraes mediante sua synthese. »

Publicando seu interessantissimo trabalho de chimica organica, Gerhardt, espirito eminentemente generalisador, julgou poder tambem expressar-se a esse respeito do seguinte modo :

« A formação das materias organicas depende da acção mysteriosa da força vital, acção antagonica e em luta continua com as que costumamos considerar causa dos phenomenos chimicos ordinarios. O chimico faz inteiramente o opposto do que faz a natureza viva : elle queima, destroe, procede por meio da analyse ; a força vital procede, ella só, por meio da synthese, reconstruindo o edificio que as operações chimicas lançaram por terra. »

Tal era de facto o estado da sciencia, quando alguns annos mais tarde o sr. Berthelot por uma brilhante serie de experiencias realisava a synthese de muitas substancias organicas, fixando conjunctamente as principaes condições de sua formação.

Não obstante, o sr. Pasteur, em uma memoravel lição sobre a dyssymetria molecular feita em 1860 na sociedade chimica de Paris, procurara estabelecer uma distincção capital entre os productos organicos artificiaes e os compostos fornecidos sob a influencia dos sêres vivos. Eis suas palavras :

« Todos os productos artificiaes dos laboratorios têm este caracter commum : a possibilidade de superposição de suas fórmas. Pelo contrario, a maior parte dos productos organicos naturaes — e não digo todos, porque só tracto dos que representam papel essencial nos phenomenos da vida vegetal e animal, — todos os productos essenciaes á vida são dyssymetricos, de modo tal que não se lhes pode superpôr sua fórma. Não foi possive até hoje realisar a producção de um corpo dyssymetrico por meio de compostos que o não sejam. »

Quasi ao mesmo tempo, porem, em que estas palavras eram pro-

nunciadas, dois sabios inglezes, os srs. Perkin e von Dupa, chegavam a transformar o acido succinico em acido tartrico.

O illustre chimico francez reconhecia ser esse novo producto artificial uma mistura de acidos paratartrico e tartrico inactivo ; resultando tambem de suas pesquisas poder aquelle desdobrar-se com a maior facilidade em acidos tartricos direito e esquerdo. De outro lado ficou perfeitamente provada pelo Sr. Jungfleisch a conversão parcial do acido tartrico inactivo em acido paratartrico , quando aquecido com agua na temperatura de 175°.

É forçoso, comtudo, confessar que, na rigorosa accepção da palavra o acido tartrico obtido pelos dois chimicos inglezes não era um producto synthetico, pois que provinha da oxydação do succino : quando muito podia-se accreditar ter elle, embora inactivo, a mesma constituição do acido raccemico, isto é, ser formado de duas moleculas activas, mas de poderes rotatorios differentes. Semelhante duvida deixou todavia de existir quando, preparando-se o acido succinico mediante o cyanureto de ethylena e da potassa, processo todo synthetico, vio-se que esse acido fornecia ainda acido paratartrico, como o do succino.

Conseguintemente, a distincção apregoada pelo sr. Pasteur entre os productos naturaes e artificiaes não tem nenhuma razão de ser ; principalmente quando muitos são hoje os corpos dyssymetricos que têm sido obtidos mediante compostos que o não são.

Perante os serios progressos da chimica moderna, ninguem ha que possa provar a existencia de uma força vital, tendo poder sobre a materia para mudar, contrabalançar ou annullar o jogo natural das affinidades chimicas.

Não ; occupando-se dos principios immediatos e dos processos capazes de isolal-os, procurando conhecer a constituição elementar d'esses principios para depois tornar a formal-os, a chimica organica nada tem que vêr com a estructura intima dos tecidos organisados, e nem tão pouco propõe-se a reproduzir as cellulas, as fibras ou os orgãos dos sêres vivos : taes problemas lhe não pertencem ; são do dominio da anatomia e da physiologia.

Sendo assim, não ha força chimica vital ; a propria affinidade não é uma força absoluta ; ella modifica-se conforme as circumstancias que acompanham o facto ; e si nos fosse permittido conhecer as condições de mecanica molecular para provocar essa ou aquella reacção, poderiamos asseverar que

a formação synthetica de todos os compostos da natureza viva seria uma realidade.

Nem por isso desesperemos : todos os phenomenos chimicos caminham constantemente para a simplificação ; e á medida que essa evolução tem lugar, explicam-se muitos factos até então privados de toda interpretação.

Si com referencia á substancia que nos occupa, alguns são os seus principios immediatos, que não têm ainda podido ser reproduzidos ; tenhamos fé, comtudo, nas investigações accuradas que a esse respeito proseguem. Semelhante problema, comquanto á primeira vista complicado, ha de ter uma solução definitiva. A sciencia nada pode ganhar em ter um limite á possibilidade dos fins a que se propõe, e do objecto a que tende.

Outra causa não menos importante contribuio por sua vez a que fosse desconhecido por mais tempo o methodo synthetico n'esta sciencia. Queremos fallar da falta de um processo de analyse, pelo qual podessemos estudar não só os elementos de cada principio particular, como ainda, e o que mais é, a serie progressiva das decomposições que precedem sua resolução final nos ditos elementos.

Apenas descoberto sob o nome de *analyse intermedia*, operou esse processo revolução tão fecunda entre os chimicos, que chegou-se logo ao conhecimento de um grande numero de compostos, uns identicos ás substancias naturaes já descobertas, outros ao contrario sem nenhuma analogia.

Graças á mais essa acquisição, os problemas de synthese foram reduzidos a um verdadeiro corpo de doctrina ; de factos dispersos e isolados nasceram methodos geraes ; e trabalhos aturados de illustrados e conscienciosos experimentadores vieram á luz da publicidade.

É que esse novo genero de investigação analytica, embora quasi desconhecido em chimica mineral, é comtudo dos mais ferteis e seguros resultados na reproducção synthetica dos compostos organicos. Assim sabe-se que o alcool ethylico, antes de transformar-se em acido carbonico e em agua, passa pelos estados intermedios de aldelhyde, de acidos acetico, oxalico, formico e de oxydo de carbono ; sendo tambem verdade a decomposição successiva do tecido fibroso das plantas em glycose, alcool vinico, gaz oleificante e em acetylena, que reduz-se por sua vez a carbono e hydrogenio.

Não são, porem, identicos os modos d'essas transformações : ao passo que o alcool ordinario para dar os productos intermedios acima enumerados

necessita ser destruido pelo oxygenio, dá-se a destruição progressiva do tecido fibroso sem que intervenha nenhum elemento estranho. Taes são tambem os dois modos por que se pode proceder á analyse intermedia.

Definidas por essa forma a analyse e a synthese, e determinada a sua analogia, sinão identidade relativamente aos compostos organicos e inorganicos ; passemos a assignalar o papel e o valor do methodo synthetico na chimica em geral, e mais particularmente na chimica mineral, visto ser este o assumpto da presente dissertação.

SEGUNDA PARTE

Valor e importancia da synthese

Na rama superficial do facto, si assim nos podemos exprimir, a primeira consequencia da synthese é a verificação dos resultados da analyse.

E em realidade ; si, como bem diz o sr. Berthelot, os methodos sintheticos em sua formal opposição aos processos analyticos representam de alguma sorte o calculo integral opposto ao calculo differencial ; si são problemas inversos, por isso que á toda acção e metamorphose de decomposição succedem uma acção e metamorphose reciprocas de recomposição ; si finalmente as vistas geraes concebidas pela analyse não se impõem de um modo rigoroso e necessario ao espirito humano sem que seja demonstrada a sua conformidade com a natureza das coisas ; não se pode negar que, toda vez que se puder reproduzir um composto chimico por meio dos elementos fornecidos pela analyse, ter-se-ha a prova real da natureza d'esses mesmos elementos, e o que mais é, de suas proporções relativas.

Exemplifiquemos para melhor comprehensão da ideia.

Sabe-se que o meio mais simples e ao mesmo tempo mais exacto de analysar a agua consiste em decompôl-a pela pilha.

Pois bem : este liquido, ligeiramente acidulado pelo acido sulfurico, é posto em um pequeno apparelho, denominado — *voltametro.*

Communicando-se depois os fios de platina do instrumento com os polos da pilha em experiencia, a corrente electrica passa atravez d'agua do voltametro, decompondo-a em oxygenio e hydrogenio, que vão ter a experimentadores graduados. Reconhece-se então ser o volume do segundo gaz duplo do volume do primeiro.

Até aqui temos procedido á demonstração analytica da composição elementar do corpo ; para que, porem, semelhante exame offereça toda certeza, convem serem verificados os seus resultados por via synthetica.

Para isso introduzamos em outro instrumento, chamado *eudiometro*, com as precauções requeridas, os volumes dos dous gazes que nos foram revelados pela analyse ; fulminemos a mistura gazosa com uma faisca electrica ; e ver-se-ha, depois da combustão, que todo o hydrogenio e oxygenio desappareceram para formar agua, que condensou-se. Conclue-se, pois, d'esta experiencia que este liquido resulta da combinação de 2 volumes de hydrogenio com 1 de oxygenio : a analyse deo a prova, a synthese a contra-prova.

Não fica comtudo até ahi o alcance d'este methodo. Generalisando este facto, uma nova ordem de problemas apresenta-se por si mesma ao espirito do observador. Queremos fallar da formação artificial de innumeros compostos mineraes.

Ao passo, com effeito, que a analyse limita-se ao estudo dos corpos naturaes e de seus derivados ; a synthese, procedendo em virtude de uma lei, por assim dizer, geradôra, não só reproduz as substancias naturaes, que são casos particulares d'essa lei, como ainda uma infinidade de sêres desconhecidos na natureza, e susceptiveis dos mais fecundos resultados, já no dominio da sciencia pura, já no dominio das applicações.

Apoiando-se nos principios que presidem ás combinações em geral, é ainda ella que demonstra-nos o facto da identidade dos phenomenos chimicos tanto no reino inorganico, como no organico, visto que n'esse ultimo muitas são tambem as substancias, que podem ser reproduzidas.

Deduz-se, pois, do que fica exposto, que a chimica, relativamente ás outras sciencias naturaes, tira da synthese um caracter que lhe é proprio, e digno do mais alto interesse. Transformando suas concepções geraes em puras realidades, pode ella engendrar a formação de seus productos e metamorphoseal-os uns em outros ; e assim procedendo, mostra á fulgurosa

luz da mais completa evidencia o concurso harmonico e todo providencial. que existe entre as leis concebidas pelo nosso espirito, e as causas necessarias que obram no universo.

Si é, portanto, incontroverso que a chimica ensina-nos a retirar dos corpos compostos os elementos que os constituem ; si, por outro lado, é tambem innegavel poder ella reproduzil-os mediante os mesmos elementos ; si finalmente estuda as leis e os effeitos das forças moleculares conhecidas sob os nomes de *cohesão*, *affinidade*, etc.; que ideia devemos fazer dos elementos materiaes dos corpos ?

Não é este, por certo, o momento mais azado de discutirmos essa questão. Que a divisão da materia tem um limite, como admittiram a principio Democrito, Epicuro e Leucippo em contraposição á sua divisibilidade ao infinito, strenuamente sustentada por muitos outros philosophos gregos, é hoje uma verdade inconcussa.

Não obstante, julgou-se por muito tempo que os corpos podiam combinar-se em todas as proporções. Como as operações eram feitas em geral por via sêcca, não se distinguiam os verdadeiros compostos das simples misturas. Faziam os chimicos, alem d'isso, poucas analyses quantitativas, persuadidos, como estavam n'aquella epocha, de que as propriedades dos corpos dependiam tão somente da natureza e não das proporções dos elementos, que os compunham. Era que na apparencia exterior dos factos, como bem diz o sr. Wurtz, o lado qualitativo dos phenomenos nas reacções chimicas era tido por mais importante do que o estudo das relações de quantidade.

Estudando-se, porem, com mais serio cuidado, e analysando-se os productos que a natureza apresenta, como aquelles que podiam ser reproduzidos nos laboratorios, não tardou-se em reconhecer uma relação constante e perfeita em sua composição ; descobrindo-se, portanto, que os elementos constitutivos das substancias compostas achavam-se submettidos a regras fixas e invariaveis.

Ponhamos, com effeito, dois gazes em presença um do outro, e susceptiveis de combinar-se immediatamente : o acido chlorhydrico e o ammoniaco por exemplo (Cahours).

Em taes casos ha apenas duas hypotheses possiveis : elles ou poderão combinar-se em todas as proporções que se possa imaginar, ou combinar-

se-hão tão somente em algumas proporções determinadas. É a experiencia que vai resolver essa questão do modo mais claro e positivo.

Suppondo os volumes d'estes dois gazes rigorosamente iguaes, vê-se, logo após o seu contacto, manifestarem-se espessos vapôres brancos ; o producto da combinação, o chlorhydrato de ammoniaco, depõe-se nas paredes do experimentador que encerra a mistura sob a forma de uma crusta ligeiramente acinzentada ; o mercurio subirá n'elle lenta e gradualmente, e acabará de todo por enchel-o. A combinação, pois, foi completa. Succederia o mesmo se fizessemos variar as proporções dos gazes ? Não.

A experiencia ensina que, si misturarmos volumes desiguaes de acido chlorhydrico e de ammoniaco, ficará sempre um residuo que manifestará todas as propriedades do que fôra empregado em excesso. Assim, em quaesquer proporções em que sejam misturados estes dois gazes, elles combinar-se-hão sempre na relação de volume a volume.

Si, agora, em lugar de volumes, determinassemos pesos precisamente iguaes por meio da balança, teriamos achado que 36,5 partes de acido chlorhydrico neutralisam 17 partes de ammoniaco para dar origem a 53,5 de chlorhydrato de ammoniaco. É que não só a somma dos pesos de dois corpos, que contrahem combinação, é igual ao peso do producto formado, como ainda que todo corpo composto tem necessidade, para originar-se, dos mesmos elementos, unidos nas mesmas proporções.

Conseguintemente ; foi a synthese que, partindo da divisibilidade limitada da materia, levou-nos ao perfeito conhecimento d'estes principios, que são sem contestação alguma o ponto capital e a base mais solida do vasto templo da chimica moderna.

Nem ha que duvidar : o facto mais notavel d'esta sciencia é a immutabilidade das proporções em que os corpos se combinam ; e essa ideia só poude apparecer, vantajosamente fundamentada, como consequencia de que todas as combinações resultam da juncção de atomos, possuindo pesos fixos e invariaveis.

É que na natureza nada se crêa, nem se perde, como ja o havia asseverado Lavoisier, fundado na exactidão de suas experiencias, e o que mais é, na severidade de suas deducções.

Quem não sabe, que é do estabelecimento d'esses principios, conhecidos sob o nome de leis das *proporções definidas* e *multiplas*, que emana,

por assim dizer, a importantissima noção dos equivalentes dos corpos, e portanto a determinação de suas formulas chimicas?

Para exemplo, misturemos uma solução de azotato neutro de baryta com outra de sulfato neutro de potassa; haverá então decomposição completa, formando-se sulfato de baryta insoluvel e nitrato de potassa, tambem neutros.

O exame accurado d'esta experiencia conduz-nos, segundo o sr. Troost, a trez conclusões necessarias sob o ponto de vista da formação primitiva d'estes mesmos saes:

1.ª — O calculo do peso dos acidos e das bases que intervêm n'esta reacção mostra que 54 grammas de acido azotico, que eram a principio saturadas por 76,5 de baryta, o são agora por 47 de potassa; deduzindo-se, pois, que 47 de potassa e $76^{gr},5$ de baryta equivalem respectivamente a 54^{gr} de acido nitrico.

Substituindo n'esta reacção á potassa e a baryta por quaesquer outros oxydos, obteremos os differentes pesos das bases que são tambem equivalentes ao mesmo peso de acido azotico.

2.ª — Pode-se tambem observar, na experiencia precedente, que 54^{gr} de acido nitrico e 40 de acido sulfurico podem deslocar-se e substituir-se relativamente a $76^{gr},5$ de baryta, e que por conseguinte as quantidades respectivas d'este dois acidos se equivalem.

Si aqui empregarmos successivamente outros acidos em lugar d'estes, teremos os seus equivalentes com relação ao mesmo peso de baryta.

3.ª — A terceira e ultima consequencia, e por sem duvida a mais importante, é que as 47 grammas de potassa e as $76^{gr},5$ de baryta, que eram equivalentes a 54 de acido azotico, o são por sua vez tambem a 40 de acido sulfurico; e considerando-se outras bases, acha-se que os seus differentes pesos até então proporcionaes a 54 grammas de acido nitrico, o são agora relativamente a 40 de acido sulfurico. Todos estes numeros são, pois, equivalentes.

Sendo facil provar ainda que, na formação synthetica de outros productos, chega-se a determinar os equivalentes tanto em pezo, como em volume de muitas outras substancias, quer simples, quer compostas, não resta duvida poder-se estabelecer por sua vez as formulas d'esses corpos.

E em verdade: o que representa a formula chimica de um corpo,

sinão a expressão synthetica de sua composição? Mui embora possa tambem a analyse mostrar quantitativamente os elementos de um composto, comtudo é tão somente a synthese que dá-lhe todo valor pela verificação dos resultados.

Haverá, porem, de facto formulas racionaes? Queremos dizer; a reproducção synthetica dos compostos naturaes poderá esclarecer a sua constituição?

Si nos quizessemos valer da chimica organica, resolveriamos desde já esse problema pela affirmativa.

Sabe-se que em suas investigações classicas sobre os corpos gordurosos, o sr. Chevreul concluira formulando duas hypotheses sobre a sua constituição chimica: em uma d'ellas a glycerina e os acidos graxos que se acham na maior parte de suas decomposições preexistem, ao menos virtualmente, no seio dos corpos geradôres; em outra são elles compostos de carbono, oxygenio e hydrogenio em relações taes que uma parte d'estes elementos constitue o acido gorduroso, emquanto a outra porção reunida á agua representa a glycerina.

Entre modos de ver tão differentes, que a analyse deixara indecisos, a synthese pronunciou-se. Ao mesmo tempo em que reproduzio todas as substancias gordurosas naturaes pela reunião da glycerina e do acido graxo correspondente, decidio tambem o problema de sua constituição, ligando-a á uma lei geral. É que semelhantes corpos são etheres da glycerina, alcool triatomico.

Como, porem, essa solução não é generica, acceitemos a questão no terreno da chimica mineral; e para dilucidal-a, procuremos saber o que seja a constituição chimica de um corpo.

É forçoso confessar que, até hoje, esta palavra não tem recebido uma significação clara e precisa.

Em geral, a constituição dos corpos pode ser encarada sob dois aspectos differentes: o especulativo e o positivo (Berthelot).

No primeiro caso, isto é, attendendo para as especies de construcção unicamente imaginadas pelo espirito humano para representar os objectos, o valor que realmente pode ter esta palavra é nenhum perante a chimica.

Debaixo do segundo ponto de vista, ella exprime o conjuncto das

propriedades physico-chimicas de um corpo, levadas ás relações mais simples e geraes, estabelecidas pela experiencia.

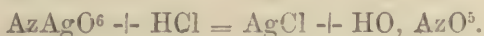
Tomemos um exemplo para melhor comprehensão. Seja o azotato neutro de protoxydo de prata.

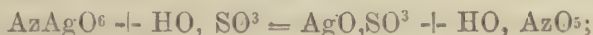
Este corpo é representado pela formula $AzAgO^6$. D'ella pode-se inferir algumas consequencias, a saber : 1ª — que o azotato neutro de protoxydo de prata é formado de trez elementos : azoto, prata, e oxygenio ; 2ª — que estes elementos guardam entre si certas e determinadas relações de pezo ; 3ª — enfim que o equivalente d'este sal é igual a 170.

Eis incontestavelmente um certo numero de factos fundamentaes na historia chimica d'este corpo.

Procedamos, agora, a um estudo mais aprofundado d'este composto.

Façamos primeiramente actuar sobre elle um acido energico, como o chlorhydrico ; então o decomporemos, obtendo chlorureto de prata e acido azotico ordinario :

$$AzAgO^6 + HCl = AgCl + HO, AzO^5.$$

Com o acido sulfurico teriamos ainda um sal de prata, o sulfato, e regeneração do acido nitrico :

$$AzAgO^6 + HO, SO^3 = AgO,SO^3 + HO, AzO^5;$$

sendo os resultados os mesmos com muitos outros acidos,

Ao envez d'estes corpos, façamos obrar um oxydo qualquer, seja a potassa : obteremos então hydrato de protoxydo de prata, e azotato de potassa :

$$AzAgO^6 + KO, HO = AgO, HO + KO, AzO^5:$$

o acido azotico acha-se aqui do mesmo modo que na reacção dos acidos ; não livre, mas combinado com o corpo que reagio. Com effeito, o azotato de potassa é o producto da reacção do acido azotico sobre a potassa.

Si compararmos esta ultima reacção com a do acido sulfurico, veremos que alli é o oxydo de prata que existe em estado de combinação, ficando livre o acido azotico.

Ainda mais : ponhamos o azotato neutro de protoxydo de prata em presença de um sal qualquer, o sulfato de soda, por exemplo : haverá dupla

decomposição originando-se d'ella sulfato de protoxydo de prata e azotato de soda :

$$AzAgO^6 + NaO, SO^3 = AgO, SO^3 + NaO, AzO^5,$$

ainda n'estas condições, o acido azotico e o protoxydo de prata tornaram-se livres, sendo depois respectivamente saturados pela soda e pelo acido sulfurico.

Em resumo, examinando-se as reacções tão diversas que acabam de ser enumeradas, reconhece-se que em todas ellas ha producção quer de acido azotico e de protoxydo de prata, quer de certos corpos por elles engendrados.

A constituição, pois, do azotato neutro de protoxydo de prata pode ser representada, no ponto de vista analytico, como uma combinação de protoxydo de prata e de acido azotico, noção por demais simples e que corresponde a todas as reacções.

A synthese por sua vez fornece a prova d'esta hypothese, porque fazendo-se reagir os dois corpos indicados pela analyse, o protoxydo de prata e o acido azotico, obtem-se o azotato de protoxydo de prata.

Por outro lado, o methodo synthetico, demonstrando a hypothese fundada na analyse d'este caso particular, procede em virtude de uma lei, por assim dizer, geral. De facto, o protoxydo de prata não obra simplesmente sobre o acido azotico, mas sobre todos os outros acidos, formando saes. Nem é tudo : pois é o mesmo que succede a respeito de todos os acidos em geral com os compostos basicos.

Conseguintemente, podemos dizer que o azotato de protoxydo de prata resulta da união do protoxydo metallico com o acido azotico, havendo eliminação d'agua :

$$HO, AzO^5 + AgO = AgO, AzO^5 + HO.$$

É o que se denomina uma *equação geradôra*, ou *equação* de *constituição* (Berthelot).

Semelhante igualdade resume da maneira mais simples o conjuncto das reacções do azotato de protoxydo de prata, tanto pelo lado analytico, quanto synthetico, não implicando hypothese alguma, visto exprimir ella tão somente uma relação deduzida de factos conhecidos.

Apezar d'isso, convem confessar que a constituição d'este sal, ex-

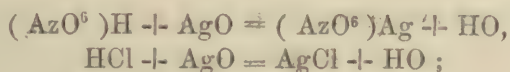
pressa pela formula AgO,AzO^5, e que pode ser traduzida n'est'outra mais generica — MO,A — representando MO um oxydo e A um oxacido qualquer, não tem sido adoptada por todos os chimicos.

Contra esta maneira de pensar da escola dualista levantou-se a doctrina unitaria, mostrando por meios de experimentação ser diversa a constituição chimica d'este composto, e bem assim de seus analogos.

Discutamos o assumpto, que muito se recommenda.

A' primeira vista, parece difficil de acreditar que corpos depois de combinados possam apresentar a mesma disposição molecular que d'antes tinham ; como bem diz o sr. Wurtz, pode-se *suppôr* semelhante facto, sendo, porem, impossivel *proval-o.*

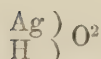
É tambem innegavel até certo ponto a analogia existente entre a formação d'estes saes e os denominados — haloides. Em ambas as reacções nada mais vê-se que phenomenos sempre constantes e invariaveis : eliminação d'agua e producção de um sal :

$$(AzO^6)H + AgO = (AzO^6)Ag + HO,$$
$$HCl + AgO = AgCl + HO ;$$

aqui é a poderosa affinidade do hydrogenio do acido para o oxygenio do oxydo que gosa, por assim dizer, do principal papel na formação dos compostos. É um phenomeno de dupla decomposição ; e, sendo assim, é facil suppôr uma constituição analoga entre os oxacidos e os acidos hydrogenados. O hydrogenio, que aquelles encerram, longe de achar-se sob a forma d'agua, está combinado com uma especie de radical oxygenado, de modo que na reacção de semelhantes acidos com os oxydos, este hydrogenio une-se então ao oxygenio do oxydo para engendrar agua, da mesma sorte que o hydrogenio dos hydracidos.

Comparando-se, então, por uma feliz ideia a constituição chimica dos oxydos e dos acidos com a de uma molecula d'agua, vio-se serem identicas suas complicações moleculares ; explicando-se logo com facilidade a constituição dos proprios saes.

E em realidade, si está hoje provado ser a verdadeira formula d'agua, H^2O^2, graças ás pesquizas emprehendidas n'esses ultimos annos, principalmente em chimica organica ; claro é que por sua notação typica todos

esses corpos podem á ella filiar-se. Pelo que, qualquer oxydo basico, hydratado ou anhydro, nada mais representa quanto á sua complicação molecular que uma molecula d'agua, em que um ou ambos os atomos do seo hydrogenio são substituidos por outros de metal :

Typo

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Hydrato de prata

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxydo de prata

$$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Hydrato de sodio.

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxydo de sodio.

$$\left.\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Hydrato de calcio

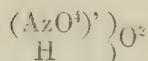
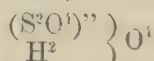
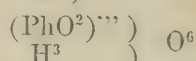
$$\left.\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxydo de calcio ; etc.

Com relação aos verdadeiros acidos não é menos analoga essa constituição. Em todos elles um radical composto substitue a um ou mais atomos do hydrogenio d'agua, segundo a basicidade dos mesmos acidos: em taes casos admitte-se a existencia de typos d'agua — multiplos.

Typo (simples). Typo (duas vezes condensado). Typo (tres vezes condensado).

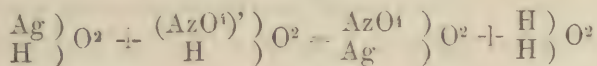
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$

$$\left.\begin{matrix}(AzO^4)'\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}(PhO^2)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$

Acido azotico — Acido sulfurico — Acido phosphorico ordinario.

Os accentos ', '', ''' indicam a atomicidade do radical, isto é, seo valor de substituição que se revela pelo numero de atomos de hydrogenio que foram deslocados. Assim, o radical do acido azotico é mono-equivalente ou mono-atomico, o do acido sulfurico é biatomico, sendo o do acido phosphorico triatomico : tambem o primeiro acido é monobasico, o segundo bibasico, e o terceiro tribasico.

Admittidas taes ideias, é facil deduzir-se d'ellas a constituição dos saes.

Suppondo, com effeito, que o acido azotico reaja sobre o hydrato de

prata, formar-se-ha agua e azotato de prata. Segundo a notação typica pode-se exprimir esta reacção pela seguinte equação :

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} (AzO^4)' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Foi uma dupla decomposição, effectuada entre os elementos do hydrato de prata e do acido azotico ; vendo-se ao mesmo tempo que este sal não differe do acido azotico sinão pela substituição de um atomo de potassio por outro de hydrogenio. Conseguintemente, é ainda evidente, que a constituição chimica d'este sal é analoga á de uma molecula d'agua em que os dois atomos do seo hydrogenio foram substituidos : um pelo grupo (AzO^4), outro pela prata (Ag).

É ainda a electrolyse d'este composto, como de todos os outros seos analogos, que demonstra que n'esta decomposição a prata, corpo simples, vae para o polo negativo, levando-se para o positivo o resto do composto, isto é, o grupo (AzO^4), mais 2 atomos de oxygenio. É a expressão generica da equação $M + RO^n$, em que M designa o metal, R o radical do acido e O o oxygenio. Parece, pois, que o oxydo de prata não existe formado no azotato. Comquanto taes ideias pareçam mui seductoras, é forçoso, comtudo, dizer que a synthese dá ganho de causa á escola dualista.

Que importa a decomposição electrolytica do sal, dando em resultado o metal em um polo, e o resto do composto com o oxygenio no outro, quando esses radicaes são ficticios, meras abstracções que não correspondem á realidade alguma ? Suppondo-se ainda que semelhantes radicaes venham a ser separados, poder-se-ha provar que de sua combinação de uma parte com o metal, e de outra com o oxygenio, resulte o sal que se pretenda obter ?

Quem ignora que em chimica organica podendo-se separar da glycerina o radical allylo, tido a principio como hypothetico, nunca chegou-se por meio d'elle a reproduzir nenhum dos compostos glycericos, inda que seo nome e sua formula tivessem sido propostos para represental-os symbolicamente ? Como este, não conhece a sciencia muitos outros factos ? Não haverá, portanto, uma grande confusão entre as propriedades do corpo symbolico, e o real, ambos expressos sob a mesma formula, e sob o mesmo nome ?

Não sabe-se ainda por outro lado que existe um certo numero de combinações da glycerina, analogas aos etheres, tanto por seo modo de formação, como por suas reacções, sem que seja possivel suppôr-se em suas formulas a existencia do radical allylo? A formação de todo sal, finalmente, resultará sempre de uma dupla decomposição?

Bem se vê, pois, a insufficiencia da notação typica sobre a constituição dos corpos : taes formulas, chamadas racionaes, são sem duvida alguma sem razão de ser e arbitrarias, por isso que não correspondem, si assim nos podemos exprimir, á uma unidade effectiva no principio das reacções ; quando muito poderão representar o equivalente do composto.

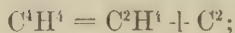
Sendo assim, no azotato de prata, como em qualquer outro sal, devemos sempre considerar o acido e o oxydo, pois que da sua união depende a formação do corpo.

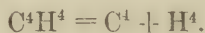
Existem aliás muitas outras substancias, em que a synthese, remontando-se ao ponto de partida da analyse, não tem podido até hoje estabelecer a sua verdadeira formula chimica. É o mesmo que tem succedido respectivamente a muitos compostos organicos.

É assim que o bicarbureto de hydrogenio, C^4H^4, decompondo-se em certas circumstancias pelo calor, dá em resultado acetylena e hydrogenio :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2,$$

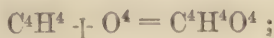
em outros casos, porem, dá carvão e gaz dos pantanos :

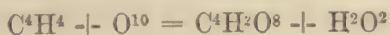
$$C^4H^4 = C^2H^4 + C^2;$$

finalmente, em uma temperatura mais elevada, dá carvão e hydrogenio, completamente separados :

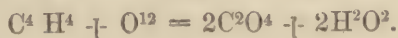
$$C^4H^4 = C^4 + H^4.$$

Eis, pois, trez decomposições do hydrogenio bicarbonado, differindo muito umas das outras.

Apezar da simplicidade d'este composto, pode-se ainda transformal-o em outras substancias.

Sob a acção do oxygenio, elle oxyda-se, dando acido acetico :

$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4 ;$$

podendo ainda produzir acido oxalico :

$$C^4H^4 + O^{10} = C^4H^2O^8 + H^2O^2$$

e acido carbonico e agua, si fôr mais profunda essa oxydação :

$$C^4 H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

N'estas reacções não existe algum laço necessario, alem do que resulta da composição elementar do mesmo corpo. Queremos dizer, que a analyse não permittindo resumir todos os seus resultados em uma relação commum de decomposição, a synthese pode reconstituil-o por meio de processos, que não deixam tambem nenhuma relação necessaria e geral entre as suas differentes reacções.

É que nas combinações dos corpos, como bem diz o sr. Berthelot, ha alguma coisa de *dynamico*, que escapa á nossa observação. Até hoje só se tem procurado conhecer o conjuncto das reacções dos corpos sob os pontos de vista ponderavel e estatico. Combinando-se, por exemplo, a baryta e a magnesia com a agua, os phenomenos que têm lugar são mui differentes, embora as funcções chimicas dos dois corpos resultantes sejam as mesmas : em um caso, reacção rapida, instantanea, energica, e desprendimento de calor intenso ; em outro, reacção lenta, demorada, e producção de calor apenas sensivel.

Á esta differença nos phenomenos da combinação deve de certo corresponder uma diversidade não menor nas mudanças a que deo origem a mesma combinação. Os corpos formados podem ter formulas analogas : a agua, porem, estará fixa á baryta com uma energia mui diversa, que na magnesia. A união do potassio com o oxygenio, comparada á do cobre ou da prata com o mesmo elemento, offerece phenomenos não menos notaveis ; sabendo-se até que o oxydo de prata não pode ser obtido de modo directo.

O problema da constituição de um corpo parece, pois, depender não só do peso dos elementos que se unem, mais ainda da funcção chimica do composto resultante, e dos phenomenos que têm lugar no momento da combinação. Sabendo-se então, diz o mesmo chimico, que em toda combi-

nação se tem a attender ao estado dynamico dos elementos, que se traduz por certos choques ou attritos, e conseguintemente por perdas determinadas de força viva, é mui difficil representar-se a constituição de uma substancia composta por simples arranjos de formulas ; tanto mais quanto é apenas por uma pura abstracção que distinguimos a materia dos movimentos, de que é ella animada.

Em um composto os seos elementos parece não existirem. No acido chlorhydrico não ha mais, verdadeiramente fallando, nem chloro, nem hydrogenio, porem um novo systema de moleculas, animado de movimentos tambem novos, e assim em todos os outros corpos.

Estas considerações do illustre chimico dão, por certo, lugar a pesquizas de ordem bastante elevada no estudo das combinações dos corpos. D'ellas deduz-se estar a chimica tambem subordinada á grande theoria da equivalencia mecanica das forças ; procedendo, portanto, d'ahi os progressos ultimamente adquiridos sobre os equivalentes thermo-dynamicos das substancias, que se unem.

A synthese por ora só nos demonstra as relações ponderaveis dos elementos geradores dos corpos compostos, e mui embora, mais do que a analyse, possa ella modificar á sua vontade as condições em que effectuam-se as combinações, todavia desconhece a maior parte dos phenomenos que as acompanham. Adoptando, pois, as ideias dualistas sobre a constituição dos saes, nada mais fizemos que resumir os diversos modos da formação e decomposição d'esses corpos ; e tanto mais quanto na equação que lhes dá origem ha uma reacção fundamental, visto que, nas formulas dos proprios acidos oxygenados, a agua pode ser substituida por um ou mais equivalentes de um alcali ou de um oxydo qualquer, segundo a sua basicidade, que marca o grau de saturação.

TERCEIRA PARTE

Condições requeridas na formação synthetica dos compostos

Antes de entrarmos no estudo particular da reproducção dos corpos, façamos algumas observações preliminares, tendentes ao bom exito das experiencias syntheticas.

Para que, em toda synthese, os resultados sejam demonstrativos, quatro condições tornam-se essencialmente precisas : 1ª, o estado de pureza das materias primas empregadas ; 2ª, a sua origem ; 3ª, a necessidade de obter os corpos em natureza, e não seus derivados ; 4ª, enfim a identidade dos caracteres do composto artificial com os da substancia natural, que se propõe reproduzir (Berthelot).

Examinemos cada uma d'estas condições de per si.

A — Diversas são as razões, que determinam o emprego das materias primas em estado de pureza absoluta : referem-se umas ao caso em que o producto obtido é em pequena quantidade ; dizendo outras respeito á possibilidade das reacções.

Si os corpos resultantes do uso das materias primas impuras forem obtidos em mui pequena quantidade, é claro ser mui difficil estabelecer a sua verdadeira origem, isto é, discernir se elles derivaram-se das materias principaes ou de suas impurezas.

Com relação aos productos formados em grande, não é menos inconveniente tambem o seo emprego. Com effeito, acontece muita vez que substancias estranhas misturadas com outros corpos, inda que em proporções diminutas, impedem ou determinam as reacções das que se acham em maior quantidade.

Quem não sabe, por exemplo, que uma mistura de oxygenio e hydrogenio, quando puros, detona sob a influencia da esponja de platina, e que bastam apenas traços de certos carburetos de hydrogenio para impedir a combinação d'estes dois gazes nas mesmas condições?

Acontece outras vezes, ao contrario, que a presença de um corpo estranho determina reacções, que, sem elle, não se poderiam realizar. É assim que o gaz hydrogenio phosphorado, para tornar-se espontaneamente inflammavel ao ar, necessita estar misturado com pequena porção de phosphureto liquido.

A pureza das materias primas é, pois, uma precaução indispensavel para a certeza das syntheses.

B — A origem das materias não é tambem sem importancia.

Em geral, uma experiencia de synthese só pode ter um valor absoluto quando os corpos que formarem o composto apresentarem os mesmos effeitos, qualquer que tenha sido a sua procedencia ; convindo especialmente evitar que elles resultem da decomposição da propria substancia, que se quer reproduzir. Este ultimo facto merece toda a attenção, ao contrario a synthese offereceria um caracter todo relativo e particular ; ella gyraria, por assim dizer, em um circulo vicioso. Verdade é, comtudo, que a sciencia registra casos em que uma substancia proveniente da decomposição de um composto, regenera-o mais facilmente que si fosse ella obtida de outro qualquer meio. Como exemplo, basta citarmos o oxydo de cobre que, quando reduzido pelo hydrogenio na mais baixa temperatura possivel, se regenera depois espontaneamente sob a influencia do oxygenio na temperatura ordinaria.

As condições de pureza e de origem são muita vez difficeis de observar, segundo affirma o sr. Berthelot, principalmente a respeito das materias organicas. Assim referindo-se á preparação da acetylena por meio de seos elementos, carbono e hydrogenio, o illustre experimentador exprime-se do seguinte modo :

« O hydrogenio, em verdade, é facil de ser obtido no maior estado de pureza possivel, não assim o carbono. Este elemento apresenta-se-nos em geral sob a fórma de carvão (carvão de madeira, coke, carvão de retortas) , e como todos os carvões são em definitiva de origem organica, basta esta procedencia para serem impuros. Si aquece-se, por exemplo, um fragmento de carvão de madeira, vê-se desprender uma mistura de vapor d'agua e de vapores empyreumaticos ; não é, pois, carbono puro, mas uma mistura d'este corpo simples com diversos compostos mui complicados. O mesmo se nota a respeito do carvão das retortas, resultante da decomposição dos carburetos de hydrogenio em uma alta temperatura. Alem d'isso as diversas especies de carvão podem conter cyanuretos e saes alcalinos e metallicos.

Entretanto, continúa o sabio experimentador, os erros causados pela impureza do carvão são numerosos na historia da sciencia.

Dizem, que, fazendo-se passar vapor d'agua sobre o carvão mantido em uma temperatura elevada, obtem-se oxydo de carbono, hydrogenio e alguns centesimos de formeno.

Pois bem : a presença do gaz dos pantanos é devida ás impurezas do carvão ; e tanto assim que, tomando-se o mesmo carvão que forneceo este gaz, e desembaraçando-o do hydrogenio com que se acha combinado, nota-se apenas como producto, oxydo de carbono e hydrogenio.

Ainda mais, quando faz-se passar uma serie de faiscas electricas, por meio de um apparelho de Ruhmkorff, entre dois cylindros de carvão de retortas e em presença do azoto, obtêm-se traços de cyanogenio. Asseveram que em taes casos o carbono combina-se directamente com o azoto.

Similhante conclusão é falsa. Não se pode duvidar que a formação do cyanogenio n'essas condições seja um facto real : sendo, porem, essa producção toda accidental, por isso que é proveniente dos cyanuretos alcalinos, e talvez dos alcalis preexistentes no referido carvão. Podemos proval-o por dois modos : em primeiro lugar forma-se ainda cyanogenio, procedendo-se á mesma experiencia em uma atmosphera de hydrogenio puro ; em segundo lugar o carvão completamente purificado não fornece nenhum composto cyanico antes de ser posto em presença do azoto.

Quanto á origem, o carbono tem sempre fornecido a acetylena, qualquer que tenha sido a sua procedencia. »

Resta-nos dizer que, conforme a substancia, a sciencia tem meios de purifical-a.

C — A obtenção em natureza do composto que se pretende formar é uma outra condição não menos indispensavel. É que o producto formado deve ser completamente separado do meio dos outros corpos, que serviram para sua reproducção, ou que puderam simultaneamente originar-se nas circumstancias da experiencia : somente por essa fórma se poderá verificar que o corpo regenerado é realmente o mesmo.

D — A identidade dos caracteres do composto artificial com os do composto natural merece tambem toda attencção, como meio de necessidade para o rigor das demonstrações syntheticas. É elle um dos pontos fundamentaes de toda pesquiza, em que se procura reproduzir pela arte uma substancia natural.

Com effeito ; todas as propriedades de um composto devem ser as mesmas, qualquer que possa ser a sua origem : de outro modo seria um corpo isomero. Para que, porem, o chimico possa provar a identidade de dois compostos, é neccessario fazer um estudo comparativo entre certos principios geraes, taes como as propriedades physicas, as formas cristallinas, os desdobramentos, e as reacções caracteristicas dos mesmos corpos : é só e tão somente depois d'esse exame que poderá pronunciar-se com toda certeza.

QUARTA PARTE

Reproducção synthetica dos compostos mineraes

Afóra os carburetos de hydrogenio, os mais simples dos compostos organicos, por isso que encerram apenas dois elementos — carbono e hydrogenio, e que sem contestação alguma marcam a passagem natural da chimica mineral á organica, ensina-nos aquella que os diversos corpos simples, combinando-se entre si, só podem dar origem a compostos neutros ou indifferentes, basicos, acidos e salinos : taes são tambem os grupos ou as funcções chimicas em que podem ser classificadas todas as substancias mineraes.

N'este estudo por demais vasto, não procuraremos descrever sinão os methodos geraes para a obtenção dos compostos, especificando somente aquelles que o mereçam pela sua importancia.

Fallemos em primeiro lugar dos carburetos de hydrogenio.

Hydrogenios carbonados — O numero d'estes corpos é mui consideravel, bem como a variedade das proporções de seos elementos ; é o que mostram as seguintes formulas : — gaz dos pantanos, C^2H^4 ; gaz oleificante, C^4H^4 ; acetylena, C^4H^2 ; benzina, $C^{12}H^6$; naphtalina, $C^{20}H^8$; essencia de terebenthina, $C^{20}H^{16}$; etc. D'entre elles uns são gazosos, outros liquidos, e alguns solidos e cristallisados ; não offerecendo seos caracteres chimicos differenças menos notaveis.

Servindo de ponto de partida para a formação de todos os compostos organicos, — alcools, aldehydes, acidos, etheres, amides, alcalis, e radicaes organo-metallicos, é mui significativo o seo valor nos dominios d'esta sciencia.

Sendo, porem, mui numerosas essas combinações do carbono com o hydrogenio, como já o dissemos, os chimicos as dividem em um certo numero de classes, caracterisadas por propriedades communs. São ellas as seguintes :

1.ª — Carburetos *formenicos* em que o numero de equivalentes do hydrogenio é superior de duas unidades ao do carbono. Exemplos :

Gaz dos pantanos ou formeno . . . . C^2H^4
Hydrureto de ethylena . . . . . C^4H^6
Dito de amylena . . . . $C^{10}H^{12}$
Dito de melissena . . . . $C^{60}H^{62}$, etc ;

todos comprehendidos na formula geral, $C^{2n}H^{2n+2}$

2.ª — Carburetos *ethylenicos*, em que o carbono e o hydrogenio achamse em equivalentes iguaes. Exemplo :

Gaz oleificante ou ethylena. . . . C^4H^4
Propylena . . . . C^6H^6
Butylena . . . , ... C^8H^8
Amylena . . . . $C^{10}H^{10}$
Ethalena . . . . $C^{32}H^{32}$, etc.

comprehendidos, porem, na formula generica $C^{2n}H^{2n}$.

3.ª — Carburetos *acetylenicos*, em que o hydrogenio é inferior de duas unidades ao carbono. Exemplos :

Acetylena . . . . C^4H^2
Allylena . . . . C^6H^4
Crotonylena. . . . . C^8H^6
Valerylena . . . . $C^{10}H^8$

Formula generica $C^{2n}H^{2n-2}$

4.ª — Carburetos *camphenicos*, em que o numero dos equivalentes de hydrogenio é inferior de quatro unidades ao do carbono. Exemplos :

Camphena . . . . $C^{20}H^{16}(—)$
Terpilena. . . . . $C^{20}H^{16}(—)(—)$, etc.;

representados pela formula geral $C^{2n}H^{2n-4}$.

5.ª — Carburetos *benzenicos*, comprehendidos na formula $C^{2n}H^{2n-6}$. Exemplos :

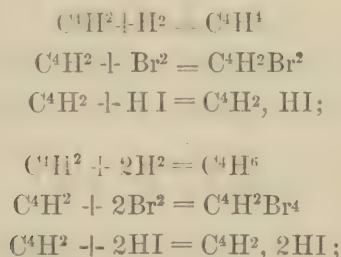
Benzina . . . . $C^{12}H^{6}$
Tolueno . . . . $C^{14}H^{8}$
Cymeno . . . . $C^{20}H^{14}$;

e assim por diante, sendo caracterisada cada classe por uma certa relação generica entre seos elementos.

Quem estuda com serio cuidado os termos successivos de cada uma d'estas classes convence-se de que differem elles entre si por $C^2 H^2$; differença que justamente distingue os corpos *homologos*.

É certo tambem que as propriedades chimicas geraes são pouco mais ou menos as mesmas para cada classe d'estes carburetos. Assim, por exemplo, a acetylena pode unir-se em duas proporções com o hydrogenio, com o bromo, e com os hydracidos ; pelo que temos :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$$
$$C^4H^2 + Br^2 = C^4H^2Br^2$$
$$C^4H^2 + HI = C^4H^2, HI;$$

$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6$$
$$C^4H^2 + 2Br^2 = C^4H^2Br^4$$
$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2, 2HI;$$

no primeiro caso os volumes dos corpos foram iguaes; no segundo os volumes dos mesmos corpos foram duplos. Ora, o que acabamos de vêr com a acetylena, dá-se com todos os outros carburetos da mesma serie.

O formeno, ao contrario, não contrahe combinação simples e directa nem com o hydrogenio, nem com o bromo, e nem com os hydracidos. É um carbureto *saturado*, e como elle todos os carburetos formenicos.

Em cada uma d'estas classes vê-se ainda existir uma progressão assaz regular entre suas propriedades physicas. Ao passo, por exemplo, que os primeiros termos, como a acetylena, o formeno, e a ethylena são gazosos; os termos seguintes, como a amylena e o hydrureto de amylena, são liquidos; sendo os ultimos termos, como o hydrureto de mellissena, solidos. Ainda mais : nota-se que em geral o ponto de ebullição entre um carbureto e o seo homologo o mais visinho, que apenas differe por C^2H^2, apresenta uma differença de 20° a 25°.

Feitas estas ligeiras considerações, vejamos os seos modos de formação.

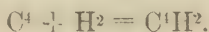
A reproducção synthetica dos carburetos de hydrogenio pode ser obtida em geral por dois processos : *directo* e *indirecto*.

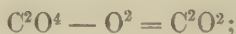
No primeiro caso, isto é, por via directa, tomam-se por ponto de partida os productos extremos da decomposição dos mesmos carburetos, carbono e hydrogenio, promovendo-se depois a sua união.

Quando por via indirecta, opera-se a combinação dos mesmos elementos completamente oxydados sob a forma de agua e de acido carbonico.

Examinemos successivamente estas duas marchas syntheticas.

1.ª — Partindo do carbono e do hydrogenio livres, pode-se realisar a juncção directa d'estes dois elementos sob a influencia do arco voltaico ; obtendo-se assim a acetylena :

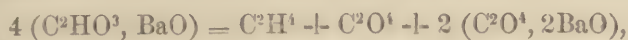
$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

2.ª — Tendo-se os elementos já oxydados, isto é, a agua e o acido carbonico, transforma-se primeiramente este acido em oxydo de carbono, tirando-se a metade do seo oxygenio por meio do ferro em uma alta temperatura :

$$C^2O^4 - O^2 = C^2O^2;$$

Combinando-se depois este gaz com os elementos d'agua ou com mais precisão com os do hydrato de baryta (o que se consegue aquecendo-se na temperatura de 100° e durante muitas horas a mistura dos dois corpos em um balão hermeticamente fechado), ha producção de formiato de baryta :

$$C^2O^2 + BaO, HO = C^2HO^3,BaO ;$$

submettendo-se enfim este sal á acção do calor, elle decompõe-se, separan-

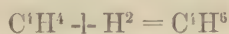
do-se o seo acido em duas partes : uma se superoxyda, tornando-se acido carbonico, ao passo que é a outra reduzida, engendrando d'esta fórma gaz dos pantanos.

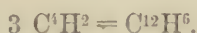
$$4 (C^2HO^3, BaO) = C^2H^4 + C^2O^4 + 2 (C^2O^4, 2BaO),$$

convindo dizer que parte do acido carbonico formado satura o oxydo de bario, dando lugar a carbonato da mesma base.

Obtidos d'est'arte estes dois carburetos, isto é, a acetylena e o formeno, é facil a formação de muitos outros por meio de methodos apropriados. Assim a acetylena tractada pelo hydrogenio no estado nascente ou livre, transforma-se em gaz oleificante, C^4H^4 :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

o qual engendra por sua vez o hydrureto de ethylena, C^4H^6.

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6$$

A propria acetylena, sendo condensada pelo calor, passa á benzina, $C^{12}H^6$:

$$3\ C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Submettido a certas influencias, o gaz dos pantanos pode tambem experimentar condensações successivas e produzir diversos carburetos, como a propria acetylena, C^4H^2; a ethylena, C^4H^4; a benzina, $C^{12}H^6$; e a naphtalina, $C^{20}H^8$, etc., em que se vê achar-se o carbono duas, seis e dez vezes condensado.

Ainda os carburetos livres podem por sua vez contrahir combinações, constituindo novos compostos ; a acetylena une-se directamente á ethylena, formando a ethyl-acetylena :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6 ;$$

une-se immediatamente á benzina, constituindo a styrolena, $C^{16}H^8$:

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8 ;$$

combina-se ainda de modo directo com a styrolena para formar a principio o hydrureto de naphtalina, $C^{20}H^{10}$; e depois a naphtalina, $C^{20}H^8$, com perda de hydrogenio :

$$C^4H^2 + C^{16}H^8 = C^{20}H^8 + H^2,$$

e assim por diante.

Resulta, d'ahi, que a benzina, a styrolena e o hydrureto de naphtalina provêm da união directa e successiva de muitas moleculas de acetylena. Contêm todos os mesmos elementos, nas mesmas proporções, mas tendo condensações differentes : taes carburetos são denominados *polymeros* da acetylena.

Pode-se por fim reunir os carburetos nas condições do estado nascente. Por exemplo, o formeno e a benzima engendram o tolueno, $C^{14}H^{8}$, com perda de hydrogenio :

$$C^2H^4 + C^{12}H^6 = C^{14}H^8 + H^2 ;$$

o formeno e o tolueno tambem no estado nascente constituem o xyleno, $C^{16}H^{10}$, com perda de hydrogenio :

$$C^2H^4 + C^{14}H^8 = C^{16}H^{10} + H^2.$$

Em geral todos os termos de uma serie homologa podem ser formados pela união successiva do formeno nascente com o primeiro termo da serie.

É claro, pois, que estas ultimas substancias, sendo convenientemente tractadas, darão os seos corpos geradores, visto serem carburetos de mais a mais condensados, que originaram-se de outros mais simples, obtidos directamente por meio de seos elementos.

Sem estendermo-nos mais acerca d'essas noções, procuremos apresentar com algumas particularidades a synthese do formeno, da ethylena, da acetylena, da benzina e da camphena, como os typos de cada uma das familias por nós estabelecidas. Comecemos pela acetylena, cuja synthese é a mais simples e que serve de base fundamental á de todas as outras.

A — Synthese da acetylena. De todos estes corpos é somente a acetylena que tem podido ser preparada até hoje pela combinação directa de seos elementos.

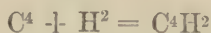
Presentemente nada é mais facil que realisal-a, ainda que essa união fosse tida por muito tempo como impossivel : basta produzir o arco voltaico entre dois polos de carbono no seio de uma atmosphera de hydrogenio puro.

Descrevamos o apparelho, em que se procede á essa experiencia, uma das mais brilhantes que se conhece em toda a chimica.

A combinação produz-se no interior de um vaso de vidro, conhecido geralmente sob o nome de *ovo electrico*. É um balão apresentando duas extremidades, e tendo a fórma de um ellipsoide de revolução. Seu grande eixo apresenta nas duas extremidades uma abertura, que é fechada por meio de rôlhas, trazendo cada uma d'estas dois orificios, atravessados por dois tubos de vidro: um d'estes dá passagem ao hydrogenio para dentro do balão, communicando-se o outro por sua parte externa com um dos polos da pilha, mediante uma haste metallica, que lhe fica presa por intermedio de outra de borracha. Semelhante disposição tem por fim impedir toda communicação entre o interior do vaso e a atmosphera ambiente. A extremidade interna da mesma haste metallica supporta um cylindro de carvão de retorta.

Começa-se, então, por expellir todo o ar que acha-se no apparelho pelo emprego de uma corrente rapida de gaz hydrogenio puro, mas prolongada por um quarto de hora pouco mais ou menos; ao contrario o ar que ficasse no balão poderia formar uma mistura de gaz tonante, que se inflammaria no momento, em que se estabelecesse o arco electrico.

Estando o apparelho cheio de hydrogenio, procede-se á communicação das duas hastes metallicas com os polos de uma pilha de Bunsen, formada de 50 elementos. N'estas circumstancias, logo que o carbono é levado á incandescencia pela passagem do arco electrico, unem-se os elementos sob a dupla influencia do calor e da electricidade, resultando a acetylena:

$$C^4 + H^2 = C^4H^2$$

Para provar agora a sua formação, faz-se passar o gaz atravez de uma solução de proto-chlorureto de cobre ammoniacal: a acetylena precipita esta solução, produzindo um composto vermelho caracteristico, que é o proto-acetylureto de cobre:

$$C^4H^2 + Cu^2Cl + AzH^3 = C^4HCu^2 + AzH^3, HCl.$$

Esta reacção, sendo de uma sensibilidade extraordinaria, permitte demonstrar a presença da acetylena em todos os gazes hydrocarbonados, que têm soffrido a influencia prolongada de uma alta temperatura. Eis, pois, realisada, segundo o sr. Berthelot, a synthese d'este gaz.

B — Synthese do formeno. Este corpo, tambem denominado gaz dos pantanos, hydrogenio protocarbonado, é obtido, como já vimos, pela reducção de seos elementos completamente oxydados : a agua e o acido carbonico.

É a sua synthese, portanto, indirecta.

Sob este ponto de vista, o problema, que se procura resolver, offerece o maior interesse.

Tracta-se de fazer entrar o carbono do acido carbonico, e o hydrogenio d'agua em combinação reciproca.

Á primeira vista, a empreza é das mais difficeis.

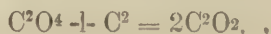
Com effeito, a agua e o acido carbonico são compostos mui estaveis : ao contrario das combinações verdadeiramente organicas, cuja instabilidade se revela pelo equilibrio movel de suas moleculas, resistem elles á influencia de temperaturas mui elevadas e de reactivos mui energicos.

Pretendendo-se decompol-os, é preciso inverter, por assim dizer, o jogo das affinidades naturaes.

Em que condições, pois, realisaremos esta experiencia?

Necessariamente por meio de agentes reductores, capazes de desoxydar totalmente o acido carbonico e a agua, afim de que, ficando o carbono e o hydrogenio no estado nascente, possam combinar-se.

Para a consecução d'este fim, diz o sr. Berthelot, começa-se por submetter o acido carbonico á uma reducção parcial, transformando-se-o conseguintemente em oxydo de carbono. Chega-se facilmente a este resultado, fazendo passar uma corrente do gaz sobre carvões fortemente aquecidos ; é, como sabe-se, a experiencia classica para a preparação do oxydo de carbono.

$$C^2O^4 + C^2 = 2C^2O_2.$$

Combina-se depois o oxydo de carbono com a propria agua, de modo a reunil-os no seio de um mesmo composto, cuja reducção consecutiva apresentará o carbono e o hydrogenio no estado nascente, e portanto em condições favoraveis de unir-se. Este composto d'agua e de oxydo de carbono, que gosa do papel de intermedio, é o acido formico :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

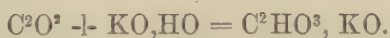
O mechanismo d'esta formação apresenta algumas particularidades interessantes. E em verdade, as affinidades d'agua sendo pouco energicas, a sua combinação com o oxydo de carbono não pode dar-se directamente. Devemos, portanto, fazer intervir uma força mais poderosa: a de uma base apresenta-se por si mesma, quando tracta-se de formar um acido.

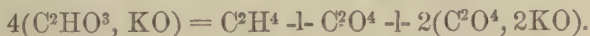
Colloca-se então dentro de um balão de longo collo, que ficará depois hermeticamente fechado, uma solução bastante concentrada de hydrato de potassa ou de baryta, enchendo-o logo após de oxydo de carbono.

Nas condições ordinarias de temperatura, vê-se que nenhuma combinação se dá, sendo isso tanto mais exacto, quando sabemos que na analyse dos gazes indica-se em geral a potassa, como processo de separação entre o oxydo de carbono e o acido carbonico: somente este ultimo gaz é absorvido.

Entretanto si deixarmos o contacto prolongar-se por algum tempo, a união entre o alcali e oxydo de carbono se manifestará pouco e pouco, continuando a effectuar-se progressivamente até ser completa. É que aqui, contrario ao que succede na maior parte das reacções dos compostos mineraes, o concurso do tempo é condição indispensavel para a realisação do phenomeno. É que o acido que se vai formar, o acido formico, é uma substancia organica, não só por sua composição ternaria, como ainda por sua facil decomposição.

Pode-se, porem, actival-a por meio do calor, e então já na temperatura de 100° a reacção é completa. O resultado é, pois, formiato de potassa:

$$C^2O^2 + KO,HO = C^2HO^3, KO.$$

Toma-se agora este sal, e se o submette á acção do calor. Na temperatura em que elle se decompõe, isto é, a 200°, o acido formico muda de natureza, transformando-se em acido carbonico, que em parte combina-se com a potassa, dando em resultado carbonato da mesma base, e em hydrogenio que une-se ao resto do carbono para engendrar o formeno:

$$4(C^2HO^3, KO) = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4, 2KO).$$

O hydrogenio protocarbonado, que se desprende, encerra, pois, grande quantidade de acido carbonico; contendo igualmente diversos productos secundarios, isto é, hydrogenio e oxydo de carbono, que devem ser conside-

rados como resultantes da reacção de uma parte do acido carbonico sobre o proprio formeno, reacção inevitavel nas condições da experiencia.

Assim pois, resumindo o que diz o illustre chimico, vemos que a synthese do formeno comprehende trez phazes bem distinctas.

Na primeira phase nota-se a passagem do acido carbonico ao estado de oxydo de carbono ; na segunda ha a formação do acido formico por meio d'este oxydo e d'agua ; na terceira e ultima ha decomposição do acido, que determina a sua formação.

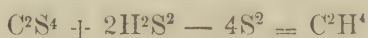
Terminando este ponto convem notar que a intervenção de uma base qualquer para produzir a combinação do oxydo de carbono com a agua é necessaria, não só porque desperta, por assim dizer, as affinidades dormentes dos dois corpos, que então ficam satisfeitas na formação do composto salino, como ainda porque o acido formico livre de nenhum modo conviria : de facto, quando se aquece directamente este acido no estado livre, uma acção inteiramente inversa áquella que vimos realisar-se em presença da potassa tem lugar, obtendo-se agua e oxydo de carbono.

É preciso, pois, fazer intervir uma base capaz de determinar por sua presença a formação de uma certa quantidade de acido carbonico, sem o que não se poderia dar a troca entre os elementos, e portanto a formação do formeno.

Em lugar dos compostos oxygenados do carbono e do hydrogenio, pode-se realisar ainda a synthese do formeno por meio dos compostos sulfurados dos mesmos elementos, sendo então estes ultimos de muito mais facil decomposição.

Sejam o sulfureto de carbono, C^2S^4, que corresponde ao acido carbonico, C^2O^4, e o acido sulfydrico, H^2S^2, correspondente á agua, H^2O^2. Sabe-se de outro lado que estes dois compostos sulfurados resultam tambem da combinação directa de seos elementos.

Sendo assim, o sulfureto de carbono fornecerá o carbono, e o acido sulfydrico o hydrogenio. Pelo que, tractando-se de tirar simultaneamente o elemento enxofre a ambos estes corpos, o carbono e hydrogenio, que se apresentarão no estado nascente, combinar-se-hão formando o formeno :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 - 4S^2 = C^2H^4$$

Afim de tirar-se o enxofre n'esse caso, emprega-se em geral os metaes,

e especialmente o cobre, visto saber-se das affinidades reciprocas d'estes corpos.

A reacção que tem lugar é mui simples, podendo-se represental-a do seguinte modo :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 16Cu = C^2H^4 + 8Cu^2S\ ;$$

obtem-se formeno e proto-sulfureto de cobre.

Realisa-se esta experiencia, não na temperatura ordinaria, mas fazendo-se passar uma corrente de acido sulfydrico, carregada de vapores de sulfureto de carbono, sobre cobre aquecido ao vermelho sombrio. Si fosse preciso uma temperatura mais elevada para a dissulfuração dos corpos, não se poderia obter o formeno, visto que elle se decomporia.

Resta desembaraçal-o das impurezas (pois ainda por esse processo não é o formeno puro), e caracterisal-o.

C — Synthese da ethylena. Conhecida conjunctamente sob as denominações de hydrogenio bicarbonado, e de gaz oleificante, a reproducção da ethylena é tambem feita por via indirecta.

Para isso procura-se fixar o hydrogenio sobre a acetylena :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$$

Si bem que estes dois corpos livres possam combinar-se na temperatura do vermelho sombrio, todavia a reacção complica-se pela formação de outros productos, resultantes da propria influencia do calor n'aquella temperatura sobre a acetylena.

Realisa-se melhor a experiencia, estando os corpos no estado nascente.

Qual o methodo, porem, empregado para a obtenção da acetylena em taes condições ? Por que meios obteremos ao mesmo tempo o hydrogenio ?

Se é verdade, e pela formula se vê, que o proto-acetylureto de cobre é uma substancia que não differe da acetylena sinão pela substituição de uma parte do seo hydrogenio por outra de cobre, isto é, por um corpo mais facilmente attacavel que o hydrogenio em uma baixa temperatura, claro é que, se o tractando, por exemplo, pelo acido chlorhydrico, obtem-se a acetylena :

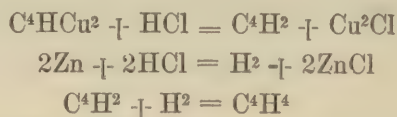
$$C^4HCu^2 + HCl = Cu^2Cl + C^4H^2\ :$$

é este um processo muito uzado, toda vez que se pretende pôr em acção

um carbureto de hydrogenio, ou mais geralmente um composto hydrogenado. Começa-se por substituir o hydrogenio por um elemento mais activo nas circumstancias ordinarias, e que melhor preste-se ás duplas decomposições ; pelo que o proto-acetylureto de cobre nos fornecerá a acetylena no estado nascente.

Quanto ao hydrogenio, muitos são os processos que nos ensina a sciencia para tel-o no estado tambem nascente.

A primeira ideia que occorre a esse respeito é por certo fazer actuar o zinco sobre o acido chlorhydrico, ou sobre qualquer outro acido diluido. Si, pois, é este um dos methodos por que se pode obter este corpo, é tambem por sua vez evidente que, pondo-se em contacto zinco, proto-acetylureto de cobre e um acido diluido, este reagindo de uma parte sobre o metal dará hydrogenio nascente, e attacando de outra o proto-acetylureto de cobre dará acetylena tambem nascente. Estes dois corpos achando-se então em presença, nas condições pedidas, sua combinação deve ter lugar. As seguintes equações explicam as reacções indicadas :

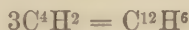
$$C^4HCu^2 + HCl = C^4H^2 + Cu^2Cl$$
$$2Zn + 2HCl = H^2 + 2ZnCl$$
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$$

Applicando-se, comtudo, este processo, que parece ser expedito, não obtem-se a ethylena pura, mas misturada com grandes quantidades de hydrogenio e de acetylena livres, que formam-se independentemente da reacção principal, pela acção simultanea do acido sobre o zinco e a acetylena. É um processo theorico, tanto mais que na pratica é de mui difficil execução a purificação da ethylena.

Deve-se, portanto, procurar outro processo, em que se evite a producção de um excesso de acetylena livre, isto é, em que o corpo que reaja sobre o zinco para dar o hydrogenio, não actue de modo a decompôr o acetylureto.

Para esse fim, innumeras são as reacções, que se poderia empregar ; todavia a melhor consiste em fazer reagir o proto-acetylureto sobre o zinco e a agua em presença do ammoniaco. De facto, as dissoluções alcalinas attacam este metal com producção de hydrogenio, que leva-se então sobre

o composto de cobre para transformal-o em ethylena. Semelhante reacção para ser completa exige uma temperatura algum tanto elevada, si bem que outras causas possam determinal-a nas condições ordinarias.

D — Synthese da benzina. A formação synthetica da benzina é feita, aquecendo-se a acetylena na temperatura do vermelho sombrio. A acetylena sendo assim atormentada pelo calor durante o espaço de meia hora, liquefaz-se, sendo este liquido principalmente formado pela benzina :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6$$

Pode-se então isolal-a em natureza, ou conhecer a sua formação, fazendo-a passar á materia corante.

Descrevamos o modo de reconhecel-a pela grande importancia, que de facto apresenta a synthese d'esta substancia.

No vaso que servio para a sua preparação basta derramarmos algumas gôttas de acido nitrico para fazel-a passar ao estado de nitro-benzina. Por meio d'agua este ultimo producto se precipita, manifestando então o seo cheiro caracteristico, que é o das amendoas amargas. Tracta-se logo após a nitro-benzina pelo ether que a dissolve, e depois de decantal-o e evaporal-o, ajunta-se ao residuo algumas gôttas de acido acetico ordinario e um pouco de limalha de ferro. Esta mistura, depois de soffrer o phenomeno da distillação, produz a anilina, que se reconhece pelos seos caracteres distinctivos.

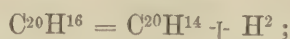
Aqui a nitro-benzina serve de intermedio á formação da anilina, isto é, á metamorphose de um carbureto de hydrogenio em um alcali. É esta uma das reacções fundamentaes da chimica organica, e si nos fosse possivel tractar della, desenvolveriamos os bellos principios em que ella se basêa.

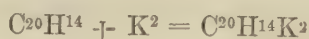
A synthese, pois, da benzina pelos elementos pode ser effectuada em duas operações successivas : na primeira une-se o carbono ao hydrogenio para constituir a acetylena, na segunda condensa-se a acetylena para formal-a.

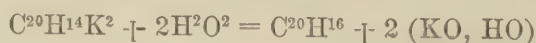
E — Synthese da camphena. Duas palavras sobre a synthese d'esta substancia, como typo que é dos carburetos camphenicos; terminando por essa forma a parte relativa aos carburetos de hydrogenio.

A formação synthetica da camphena, como a de seos carburetos homologos, não tem podido até hoje ser realisada. Existem todavia na sciencia duas reacções, que parece de algum modo deverem descobril-a.

Assim, a essencia de terebenthina, aquecida na temperatura vermelha, perde hydrogenio, dando origem ao cymeno, um dos homologos da benzina:

$$C^{20}H^{16} = C^{20}H^{14} + H^2 ;$$

reciprocamente, o cymeno, aquecido com o potassio, combina-se, formando o kaliureto de cymeno:

$$C^{20}H^{14} + K^2 = C^{20}H^{14}K^2$$

podendo-se admittir que este corpo, tractado pela agua, se transforme em um carbureto camphenico :

$$C^{20}H^{14}K^2 + 2H^2O^2 = C^{20}H^{16} + 2\,(KO,\ HO)$$

A outra reacção consiste em que a essencia de terebenthina e seos polymeros, quando aquecidos a 280° com o acido iodhydrico, isto é, tractados pelo hydrogenio nascente, produzem uma certa quantidade de hydrureto de amylena :

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12} ,$$

levando-nos este resultado a pensar que o carbureto, $C^{20}H^{16}$, é um hydrogenio carbonado complexo, e engendrado pelo desdobramento de um certo carbureto $C^{20}H^8$, homologo da acetylena :

$$2C^{10}H^8 = C^{20}H^{16}$$

Passemos agora á reproducção dos corpos pertencentes aos quatro grupos em que dissemos poderem ser divididas todas as substancias mineraes propriamente ditas.

Compostos basicos — A maior parte ou a quasi totalidade d'estes corpos resultam da combinação dos metaes com o oxygenio. Tractaremos, pois, em primeiro lugar dos oxydos metallicos.

Um grande numero d'essas substancias existe na natureza ; sendo as mais importantes os oxydos de ferro, de manganez, de estanho e de cobre, que podem apresentar-se quer anhydros, quer hydratados.

A's mais das vezes os oxydos naturaes são amorphos ; algumas, porem, apresentam-se cristallisados, sendo então designados por nomes especiaes: assim conhece-se o ferro *oligista*, que é o proprio sesquioxydo de ferro cris-

tallisado ; a *pyrolusite* que é o bioxydo de manganez ; a *acerdese* (hydrato de sesquioxydo de manganez); a *cassiterite* (bioxydo de estanho) ; enfim a alumina cristallisada que toma os nomes de *corindon*, de *saphira* ou de *rubim* oriental, segundo é ella transparente e sem côr, ou corada em azul ou em vermelho por mui pequenas quantidades de materias estranhas.

O modo, por que comportam-se estes corpos em presença dos acidos e das bases, levou os chimicos a dividirem-os em cinco classes, caracterisadas por propriedades distinctas: oxydos basicos, indifferentes, acidos, singulares e salinos.

É só dos primeiros, que temos agora de fallar.

Os oxydos basicos, quando soluveis n'agua, têm o poder de enverdecer o xarope de violetas e de levar ao azul a tinctura de *tornesol* previamente envermelhecida por um acido ; sendo manifesta ainda a sua acção com referencia a outros reactivos corados.

Gosando da propriedade de formarem saes por sua união com os acidos, contêm as bases em geral um equivalente de oxygenio para outro de metal, de modo a poder-se representar a sua composição pela formula MO, exprimindo a letra — M — o symbolo de qualquer metal.

Entretanto ha alguns oxydos, como o sub-oxydo de mercurio, base energica, que encerram dois equivalentes de metal para um só de oxygenio. A formula d'este composto é Hg^2O.

D'entre elles uns são denominados alcalinos, como a potassa, a soda, a lithina, os oxydos de thallio, de cœsio e rubidio ; outros alcalino-terreos, como a baryta, a estronciana e a cal ; muitos enfim são simplesmente terreos ou metallicos.

A — Synthese dos oxydos basicos. A reproducção synthetica d'estes corpos pode ser obtida, quer directa, quer indirectamente.

Fallando d'este ponto, não nos podemos furtar de reproduzir o que diz o sr. Malaguti a esse respeito nas suas excellentes lições de chimica elementar :

« Nada é mais curioso, diz o profundo chimico, do que comparar acerca d'esse phenomeno as ideias dos chimicos dos dois ultimos seculos com as dos chimicos de hoje. No seculo decimo-septimo considerava-se a oxydação como uma conversão do metal em *cal* ou *terra metallica*, em virtude da fixação do ar ; no decimo-nono, julgava-se ao contrario que os metaes

perdiam pelo calor um principio chamado *phlogistico*, transformando-se d'esse modo em cal metallica: os metaes eram, pois, formados de terra metallica e de phlogistico.

Presentemente sabe-se, porem, que os metaes aquecidos ao ar absorvem o seo oxygenio, transformando-se em *oxydos*. É que n'estes trez modos de vêr acha-se fielmente exposta toda a historia da theoria da combustão.

Os chimicos contemporaneos de João Ray, Mayow, etc., viam na queima da madeira e do oleo uma dissolução dos principios d'estas substancias no ar, vendo tambem produzir-se o mesmo phenomeno no momento da oxydação de um metal. Explicando estes factos, approximavam-se da verdade por uma especie de vago presentimento, não tendo comtudo uma ideia clara e precisa acerca do papel que representava o ar n'estas condições.

Com relação aos chimicos da escola de Stahl, achavam elles tambem grande analogia nos dois phenomenos, por isso que viam em ambos os casos a separação do mesmo principio : o phlogistico. Para elles não havia portanto differença alguma entre a madeira que queima e o ferro que se enferruja. Si bem que pela comparação d'estes dois factos se approximassem da verdade, é certo, comtudo, que perdiam-se na sua explicação. Desde Lavoisier, sabe-se que a analogia entre a combustão e a oxydação consiste em que a madeira que se incinera e o metal que se oxyda, longe de perderem, ganham sempre alguma coisa de *ponderavel* e de *tangivel*, isto é, combinam-se com o oxygenio. Stahl e Lavoisier, embora de accordo sobre a semelhança d'estes factos, não o eram todavia na sua explicação. Aquelle enganava-se, visto que nenhuma attenção dava ao augmento do peso dos metaes pela oxydação ; este, ao contrario, os pesava. Conseguintemente no seculo dezesete havia somente uma relação mui vaga entre a combustão e a oxydação ; no seculo dezoito semelhante analogia era apreciada ainda atravez do prisma de uma illusão ; hoje é ella demonstrada não só pela analyse, como pela synthese. »

Nem ha que duvidar : a experiencia de Lavoisier sobre a composição do ar atmospherico é uma das mais edificativas que conhecemos : ao mesmo tempo que demonstra a analyse e a synthese do ar, prova de modo irrefragavel o peso dos metaes pela calcinação, e portanto a insufficiencia da theoria do phlogistico.

Na formação d'estes corpos, o processo directo, si bem que quasi desusado, consiste na combinação immediata do metal com o oxygenio. É quasi sempre por meio do calor que se opera esta reacção. Assim, por exemplo, quando se introduz dentro de um frasco cheio de oxygenio uma espiral feita com uma lamina de magnesio, em cuja extremidade tem-se preso um fragmento de isca que se inflamma, ha combustão com uma chamma de um brilho tão vivo e fulgido que custa á vista supportar : o producto resultante é a magnesia, MgO.

Como esta, existem muitas outras experiencias, feitas mui frequentemente nos cursos de chimica.

Quando, porem, pretende-se obter os oxydos basicos por via indirecta, muitos são os methodos empregados. Assim, nas industrias calcinam-se os metaes em presença do ar, sendo portanto este corpo que fornece todo o oxygenio. Para exemplo, basta fallarmos da preparação do protoxydo de chumbo, PbO, denominado lithargirio. Sabe-se tambem que nos laboratorios prepara-se o oxydo de cobre, CuO, aquecendo ao ar este metal extremamente dividido. Si quizessemos obter o sub-oxydo do mesmo corpo, bastaria misturarmos partes iguaes d'aquelle producto e de limalha de cobre.

Outro methodo tambem posto em pratica consiste em tractar-se o metal pelo acido azotico. Aqui, em lugar de ser o ar atmospherico o agente oxydante, é o acido nitrico. É preciso, porem, que no emprego d'este processo o oxydo formado seja incapaz de combinar-se com os acidos.

Criticando estes processos, temos a dizer que não são elles applicaveis á preparação de todos os oxydos, porque ha muitos metaes que se não pode obter facilmente no estado livre, e entre os que acham-se nos mercados, alguns ha inoxydaveis pelo ar e pelo acido nitrico, como o oiro e a platina, sabendo-se alem d'isso serem os seos oxydos decomponiveis pelo calor.

São todos amorphos os oxydos basicos assim obtidos ; basta, porem, para têl-os cristallisados fazer passar por sobre elles uma corrente muito lenta de gaz acido chlorhydrico ; o acido é aqui um dissolvente ephemero dos oxydos, sendo depois posto em liberdade pela acção do vapor d'agua, formado ao mesmo tempo que os chloruretos. É o que resulta das bellas experiencias do sr. H. Sainte-Claire Deville.

Achamos conveniente repetir, que aqui só temos fallado das combinações basicas dos metaes com o oxygenio.

Tractando, pois, de compostos que preenchem essa funcção, apresentemos a synthese do ammoniaco, como substancia que muito se recommenda.

B — *Synthese do ammoniaco.* Este corpo não tem podido ser obtido até hoje pela união directa de seus elementos, sinão em mui pequena quantidade : o azoto e o hydrogenio, porem, combinam-se facilmente quando no estado nascente.

Assim é que, sempre que um metal se oxyda em contacto do ar á custa não só do seo oxygenio, como ainda do vapor d'agua que elle normalmente contem, forma-se ammoniaco : tal é o phenomeno apresentado por uma lamina de ferro, quando abandonada ao ar humido. N'estas circumstancias o ferro decompõe a agua em presençá do gaz acido carbonico que n'ella acha-se dissolvido, resultando hydrogenio e carbonato de protoxydo de ferro.

Este ultimo corpo, attrahindo o oxygenio e a agua, e perdendo seo acido carbonico, transforma-se em hydrato de peroxydo. A alteração do metal é no começo mui demorada ; uma vez, porem, que uma mancha de ferrugem se tem formado, marcha a oxydação com muita rapidez, visto resultar do hydrato de sesquioxydo de ferro e do proprio metal um par voltaico assaz forte para produzir a decomposição ulterior d'agua.

O oxygenio, então livre, une-se á uma nova quantidade de ferro, e o hydrogenio, achando azoto em dissolução na propria agua, forma com elle ammoniaco. Esta formação é facilitada ainda, como bem diz o sr. Regnault, pelo acido carbonico do ar.

Pela oxydação sob a influencia do acido azotico diluido, certos metaes, como o ferro, o zinco, o estanho, etc., dão ainda origem ao ammoniaco, e em quantidade tanto mais pronunciada, quando são atacados por uma solução de acido sulfurico convenientemente addicionada de acido azotico. É facil de dar-se a explicação d'estes factos.

A formação synthetica d'este gaz pode ainda ser obtida pela acção do hydrogenio sobre o bioxydo de azoto em presença da esponja de platina.

Para fazer esta experiencia, collocam-se, um ao lado do outro, um apparelho de hydrogenio e outro de bioxydo de azoto ; os gazes convenientemente deseccados vêm passar juntos sobre a esponja de platina ligeiramente aquecida em um tubo de vidro : produz-se a reacção e desprende-se, pela extremidade do mesmo tubo, ammoniaco, que facilmente pode-se reconhecer. Os vapores hypo-azoticos ou azoticos comportam-se do mesmo modo.

Sabe-se alem disso hoje que este gaz forma-se tambem na atmosphera, principalmente nas regiões intertropicaes. Nas aguas de chuva, que succedem a grandes tempestades n'esses paizes, é facil verificar o proprio ammoniaco quer livre, quer em combinação. O que parece corroborar semelhante opinião, isto é, que o ammoniaco achado n'estas aguas origina-se na atmosphera, não provindo da decomposição espontanea das materias organicas, que em tão larga escala se effectua na superficie da terra, é que, fazendo-se passar um certo numero de faiscas electricas atravez de uma mistura dos dois gazes, sobretudo em presença de vapores acidos, ha combinação e formação de uma pequena porção de ammoniaco: sendo facto tambem averiguado na sciencia a producção do azotato d'esta base pela combustão de uma mistura gazosa, contendo azoto, oxygenio e hydrogenio em excesso.

Sendo assim, a synthese do ammoniaco pode ser realisada por muitos meios indirectos.

Passemos sem mais demora á synthese dos compostos que gosam o papel de acidos.

COMPOSTOS ACIDOS — São corpos que, unindo-se ás bases, formam saes: ao contrario d'estas, elles envermelhecem o xarope de violetas e a tinctura de *tornesol*. É tambem manifesta a sua acção sobre outras côres vegetaes.

Resultam pela maior parte das combinações dos metaes e metalloides com o oxygenio, conhecendo-se tambem acidos hydrogenados. Convem notar que os differentes oxydos formados por um metal têm tanto maior tendencia a adquirir as propriedades acidas, quanto encerram mais oxygenio. São tambem denominados n'este caso acidos metallicos. Taes são os acidos estanico, titanico, ferrico, manganico, permanganico, chromico, antimonico, osmico, etc.

As combinações acidas dos metalloides com o oxygenio são muito mais numerosas. As mais importantes, são: os acidos sulfuroso, hyposulfurico (primeiro termo da serie thionica), sulfurico, hypochloroso, chloroso, chlorico, perchlorico, bromico, iodico, periodico, azotoso, azotico, phosphoroso, hypophosphoroso, metaphosphorico, pyrophosphorico, phosphorico ordinario, carbonico, arsenioso, arsenico, etc.

Dos acidos hydrogenados são os principaes o sulfydrico, chlorhydrico, bromhydrico, iodhydrico, fluorhydrico, etc.

A — Synthese dos acidos metallicos. Preparam-se em geral por processos indirectos. Assim obtem-se o acido antimonico, aquecendo o seo radical com acido azotico concentrado, ou antes com agua regia, contendo este ultimo acido em excesso. O acido ferrico é obtido no estado de ferrato de potassa, fazendo passar uma corrente de chloro sobre sesquioxydo de ferro hydratado em suspensão na potassa. Tambem prepara-se o acido manganico, calcinando em um cadinho ao contacto do ar, bioxydo de manganez com potassa ou antes com azotato da mesma base. O acido permanganico resulta emfim da acção do bioxydo de manganez e do chlorato de potassa sobre uma dissolução de potassa.

Vê-se pois que na preparação d'estes corpos emprega-se um composto que possa ceder seo oxygenio á materia que tem de fornecer o acido.

B — Synthese das combinações acidas dos metalloides com o oxygenio. A preparação de alguns d'estes acidos effectua-se pela união directa de seos elementos, procedendo-se para com outros por via indirecta.

Sabe-se, por exemplo, que o enxofre, sendo queimado em uma atmosphera de oxygenio puro, dá acido sulfuroso, determinando-se então por esse processo synthetico a sua composição chimica.

De outro lado não ignora-se tambem que a composição do gaz acido carbonico fôra estabelecida pela primeira vez por Lavoisier por meio da combustão do carbono no oxygenio puro. Ainda hoje é este processo seguido com as modificações feitas pelos srs. Dumas e Stas.

Si bem que para determinar-se ainda a composição synthetica do acido phosphorico, seja feita a oxydação d'este metalloide por via indirecta, todavia é certo que soffrendo o phosphoro o phenomeno da combustão no oxygenio puro dá o acido phosphorico.

O acido sulfurico, e muitos outros, porem são obtidos por meios indirectos. Assim o acido sulfuroso em presença d'agua apodera-se do oxygenio na temperatura ordinaria formando acido sulfurico ; lançando-se ainda algumas gôttas de acido azotico concentrado em um experimentador cheio de acido sulfuroso, ha producção de acido sulfurico, e desprendimento immediato de vapores rutilantes de hypoazotida :

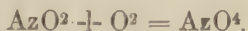
$$SO^2 + HO, AzO^5 = HO, SO^3 + AzO^4.$$

Pela acção do chloro sobre uma dissolução de acido sulfuroso, a agua se decompõe ; o chloro actua sobre o hydrogenio e o acido sulfuroso sobre o oxygenio, determinando-se por esse modo a formação dos acidos chlorhydrico e sulfurico :

$$Cl + 2HO + SO^2 = HCl + HO, SO^3.$$

O bromo e o iodo dão tambem reacções analogas. Finalmente nos laboratorios, como na industria, a preparação d'este acido consiste em determinar-se a combinação do gaz acido sulfuroso com o oxygenio do ar.

Semelhante oxydação não podendo ser feita, estando os gazes sêccos, chega-se a realisal-a com grande facilidade, quando empregam-se como intermedios os compostos oxygenados do azoto em presença do proprio ar e de vapor d'agua. As reacções, que têm então lugar, são as seguintes : o bioxydo de azoto apoderando-se do oxygenio do ar transforma-se em hypoazotida:

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Este corpo converte-se então sob a influencia do vapor d'agua em acido azotico e em bioxydo de azoto :

$$3AzO^4 + 2HO = 2(HO, AzO^5) + AzO^2.$$

Enfim o acido azotico é decomposto pelo acido sulfuroso, dando acido sulfurico e hypoazotida :

$$SO^2 + HO, AzO^5 = HO, SO^3 + AzO^4;$$

é este ultimo corpo que em presença do vapor d'agua converte-se em acido azotico e bioxydo de azoto, reproduzindo-se necessariamente as mesmas reacções.

É, pois, como mui bellamente diz o sr. Malaguti, o oxygenio do ar que em ultima analyse oxyda o gaz acido sulfuroso, passando porem pelo estado de acido azotico ; este gosa do papel de corpo intermedio ; e se fosse permittido personificar um phenomeno, dir-se-hia que o acido azotico collocado nas melhores condições recebe com uma das mãos o oxygenio do ar para dal-o com a outra ao gaz acido sulfuroso.

Terminando este estudo, fallemos da synthese do acido azotico, ponto que tem attrahido tão de perto a sagacidade dos homens competentes.

Esta combinação, que é sem contestação a mais importante das que forma o azoto com o oxygenio, é susceptivel de originar-se pela união directa dos dous gazes que a constituem. Basta para obter-se semelhante resultado fazer atravessar a mistura por uma serie de faiscas electricas, tendo cuidado de empregar os gazes humidos, ou ainda melhor fazendo intervir uma solução alcalina.

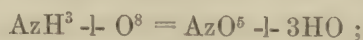
Foi por esse ultimo meio que Cavendisch fizera em 1784 a synthese d'este composto.

Os srs. Becquerel e Fremy, fazendo passar em uma mistura de oxygenio e azoto grande numero de faiscas electricas produzidas por um apparelho de Ruhmkorff, obtiveram quasi que instantaneamente vapores rutilantes.

Não será possivel, pois, que o acido azotico encontrado ultimamente na atmosphera, quer no estado livre, quer no de azotato de ammoniaco, se tenha originado á custa dos elementos do ar sob a influencia electrica das nuvens? O oxygenio não poderá ozonisar-se, tornando-se portanto mais apto a unir-se ao azoto? E esta hypothese não será tanto mais provavel quando sabe-se que a quantidade d'este acido existente nas aguas de chuva é sempre maior depois das grandes tempestades? Ou poder-se-ha explicar este phenomeno, admittindo-se que o acido azotico que se acha n'estas aguas seja o resultado da oxydação dos principios constitutivos do ammoniaco existente no proprio ar?

Como quer que seja, é certo que os resultados obtidos na reproducção synthetica d'este acido por meios indirectos parece tambem comprovarem esta segunda hypothese.

Sabe-se que o ozona oxyda o ammoniaco formando azotato d'esta base. O sr. Kuhlmann obteve o acido azotico fazendo passar uma mistura de ammoniaco e oxygenio ou ar sobre a esponja de platina:

$$AzH^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO;$$

sendo muitos outros os casos, em que os agentes oxydantes fazem passar ao estado de acido azotico todo o azoto contido no ammoniaco.

Por outro lado é tambem innegavel que esta segunda maneira de vêr explica até certo ponto o apparecimento dos azotatos de potassa, de soda, de cal, e de magnesia, que se acham em grande abundancia no solo dos paizes tropicaes.

Com effeito; a oxydação directa das materias organicas azotadas, posta em evidencia pelos experimentos dos srs. Cloëz e P. Thenard, intervem em todas as partes para a producção do phenomeno. É que estas substancias expostas ao ar em presença da humidade e dos carbonatos alcalinos decompõem-se, desprendendo ammoniaco, de que uma parte se oxyda no estado nascente para formar acido azotico, que então combina-se com a base alcalina: não sendo menos certo que á esta cauza na producção d'estes saes ajunta-se a acção do acido azotico ou do azotato de ammoniaco, produzidos sob a influencia de descargas electricas, como já o dissemos; os quaes corpos sendo arrastados pelas chuvas combinam-se com as bases que encontram no interior das terras. Eis, pois, em poucas palavras, e sem querermos, a theoria da nitrificação, hoje em vigor.

C — Synthese dos acidos hydrogenados. A' excepção do acido sulfydrico, todos os outros, por nós enumerados, apresentam a maior analogia em sua composição chimica: nem é para admirar quando sabemos serem todos estes compostos pertencentes a corpos de uma mesma familia. Estudando-se estas combinações vê-se do modo mais positivo que a affinidade dos seos radicaes para o hydrogenio apresenta uma escala, por assim dizer, decrescente. Assim é que para resumir, o fluor possue mais affinidade para o hydrogenio que o chloro, este mais que o bromo, e este por sua vez mais que o iodo.

Afora o acido fluorhydrico, que até hoje não se poude obter por via directa, por isso que um dos seos elementos — o fluor, não tem podido ser isolado, todos os outros resultam da união directa do metalloide correspondente com o hydrogenio, variando comtudo as condições da experiencia.

Desenvolvamos este ponto.

A synthese do acido chlorhydrico é mui facil de effectuar-se. Sabe-se que o facto que predomina na historia chimica do chloro é a sua affinidade para o hydrogenio. Pois bem: sempre que estes dois corpos se acharem em presença um do outro, haverá combinação mais ou menos energica, segundo os estados allotropicos dos mesmos corpos.

Realiza-se esta experiencia, pondo em communicação dois balões de igual capacidade, cujos collos ajustam-se hermeticamente, e que acham-se cheios — um de hydrogenio, e outro de chloro sêccos.

Já á luz diffusa os gazes se combinam sem ficar residuo algum, e sem produzir-se tambem contracção ou expansão alguma : isto é, o apparelho ficará completamente cheio do producto da combinação. Esta experiencia prova, pois, que um volume de hydrogenio combina-se com outro igual de chloro, produzindo dois volumes de um gaz acido muito soluvel n'agua : este gaz é o acido chlorhydrico.

Dissemos que estes dois gazes, chloro e hydrogenio, já á luz diffusa começavam a unir-se, o que é verdade.

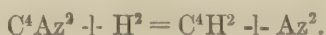
Si quizessemos, porem, que esta combinação fosse instantanea e acompanhada de uma explosão, bastaria fazermos actuar directamente os raios solares sobre os vasos, que os continham, ou ainda a faisca electrica, ou finalmente um corpo qualquer em ignição. Poder-se-hia dar ainda esta combinação na obscuridade a mais completa, si depois de havermos obtido o chloro, o expozessemos por alguns momentos á insolação.

Si bem que, como já o fizemos ver, o bromo e o iodo não tenham uma affinidade tão pronunciada para o hydrogenio, comtudo a sua união directa com este corpo é um facto provado ; deduzindo-se de suas respectivas combinações serem as suas composições correspondentes á do acido chlorhydrico. Por meios directos muitos são os casos em que pode-se formar esses compostos.

Fallando dos acidos hydrogenados d'esta familia, seria falta bastante sensivel não apresentarmos a synthese do acido cyanhydrico, quando é sabido das relações do cyanogenio com os chloroides desde que fôra este corpo descoberto por Gay-Lussac em 1814.

Esta substancia, embora composta, fórma com o hydrogenio um verdadeiro hydracido, que até hoje só tem podido ser obtido por processos indirectos.

Com effeito ; quando procura-se combinar estes dois gazes por meio da electricidade, a sua união não é completa, visto que uma parte do cyanogenio transforma-se logo em acetylena e azoto :

$$C^4Az^2 + H^2 = C^4H^2 + Az^2.$$

Esta combinação, é preciso ainda dizer, não tem lugar pela acção do calor, inda que em temperatura bastante elevada.

Quanto ao acido sulfydrico, basta dizermos que a sua preparação synthetica até hoje tem sido tambem indirecta ; não combinando-se o enxofre com o hydrogenio, sinão parcialmente, quando passam por dentro de um tubo aquecido a 500° e cheio de pedra pomes quasi pulverisada. Esta substancia determina a combinação por sua presença sem soffrer alteração alguma.

Fallemos dos corpos, que preenchem funcções salinas.

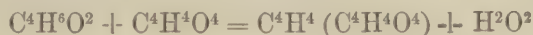
COMPOSTOS SALINOS — Innumeros são esses compostos : na accepção restricta da palavra designam-se sob o nome de saes as combinações dos acidos oxygenados com as bases.

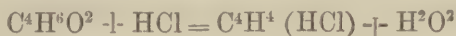
Ainda hoje, para muitos chimicos de nomeada, são os oxysaes os saes propriamente ditos ; não desconhecendo comtudo que da união de muitos outros corpos, quer entre si, quer com outros, resultam substancias que podem preencher esta funcção. É, pois, dos oxysaes que vamos tractar mais detidamente.

Na formação synthetica d'estes compostos ha um facto que prende por demais estas combinações com as denominadas etheres em chimica organica : em ambos os casos ha producção do corpo com eliminação d'agua.

De facto ; o alcool combinando-se com diversas substancias dá em resultado as seguintes classes de compostos :

1ª Formação de um ether composto neutro :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4 (C^4H^4O^4) + H^2O^2$$

2ª Producção de um ether haloide :

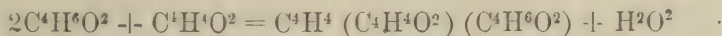
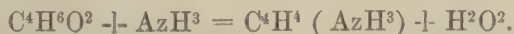
$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^4 (HCl) + H^2O^2$$

3ª Ainda combinando-se com as aldehydes, os compostos resultantes fazem o papel de um ether :

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 = C^4H^4 (C^4H^4O^2) (C^4H^6O^2) + H^2O^2$$

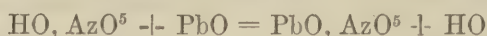
4ª Formação de etheres ammoniacaes :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^4 (AzH^3) + H^2O^2.$$

5ª Producção de um ether mixto :

$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 = C^4H^4 (C^2H^4O^2) + H^2O^2 ;$$

não fallando, finalmente, na formação dos acidos vinicos, em que nota-se tambem o facto da eliminação d'agua.

É o mesmo que se vê na reacção dos acidos ordinarios com os oxydos, estendendo-se até á formação dos proprios saes haloides :

$$HO, AzO^5 + PbO = PbO, AzO^5 + HO$$
$$HCl + AgO = AgCl + HO.$$

Esta regra soffre, porem, uma excepção : é assim que os saes ammoniacaes, provenientes da união dos oxacidos com este alcali, não apresentam o phenomeno da formação d'agua e portanto de sua eliminação :

$$HO, AzO^5 + AzH^3 = AzH^3, HO, AzO^5.$$

Havendo no presente caso eliminação d'agua, produzir-se-hia um amide, que não differe de um sal ammoniacal sinão pelos elementos d'agua, tanto que pode elle fixar esta agua reproduzindo o ammoniaco e o acido geradores. É sob esta relação que os amides podem ser comparados aos etheres. Existem ainda outros meios, por que se pode preparar os saes ; restando-nos dizer que grande é a importancia da synthese no estudo d'estes compostos, que, como sabemos, podem ser neutros, acidos e basicos. Quanto aos saes duplos como o sulfato de alumina e potassa, todos tambem sabemos do modo de sua preparação nos laboratorios.

Compostos indifferentes ou neutros — Os compostos indifferentes, embora neutros aos reactivos corados, podem comtudo preencher ora o papel de base, ora o de acido.

Como exemplo basta citarmos a agua, considerada como o typo da indifferença chimica.

O seo modo de formação pode ser directo ou indirecto.

Trata-se de unir o hydrogenio ao oxygenio. Para isso empregam-se tres meios : a acção do calor, a passagem da faisca electrica e a presença de corpos especiaes, como a esponja de platina. É por esses methodos que se deduz a sua composição em volume ; sendo pelo processo do sr. Dumas

conhecida a sua composição em peso : semelhante processo é indirecto, pois funda-se na propriedade que têm certos oxydos, e especialmente o oxydo negro de cobre, de reduzirem-se completamente sob a influencia do hydrogenio sêcco, dando origem á agua.

Certos outros corpos, porem, como o oxydo de carbono e muitos outros, embora neutros, não podem ser classificados no numero dos compostos indifferentes. Em geral a sua synthese pode ser directa ou indirecta.

Aqui terminamos o nosso trabalho.

O assumpto que escolhemos offerece, como se vê, vasto campo para os estudos chimicos ; seu desenvolvimento abrange todo o objecto da chimica mineral.

A' excepção de luminosos tractados, todos tendentes aos methodos geraes de synthese na formação dos compostos organicos, não consta-nos que se tenham publicado obras especiaes sobre este ponto ; tornando-se esta falta tanto mais sensivel, quando são innumeras as obras de chimica analytica.

Sendo assim, não temos a pretenção de ser este nosso trabalho tão excellente, quanto seria para desejar em um certamen scientifico, como este.

Accrescem a isso a exiguidade de talentos, e a falta de tempo necessario para uma meditação séria e profunda.

PROPOSIÇÕES

sobre as diversas cadeiras do ensino medico

SECÇÃO DE SCIENCIAS ACCESSORIAS

PHYSICA

Diffusão dos liquidos e dos gazes

I — A diffusão dos gazes differe essencialmente da dos liquidos.

II — A simples diffusão não é a osmose.

III — Foi fundado na diffusão dos liquidos atravez dos septos porosos que Graham introduzio na chimica legal o processo da dyalise.

CHIMICA MINERAL

Systemas cristallinos

I — Um systema cristallino é o conjuncto das fórmas que podem resultar das modificações feitas nas arestas ou nos vertices dos angulos solidos do cristal typo.

II — A classificação cristallographica, que admitte seis systemas, differentes entre si, quer pelo numero, quer pela disposição respectiva de seus eixos, é com toda razão reputada classica.

III — Para determinar com certeza o systema, a que pertence um cristal, basta recorrer-se tão somente á medida de seus angulos diedros.

CHIMICA ORGANICA

Assucares, suas analogias e differenças

I — Alem de outras relações geraes, a funcção chimica de alcools polyatomicos, dada pelo sr. Berthelot a todos os principios assucarados, é presentemente uma verdade incontroversa.

II — Até hoje não se tem chegado a realisar a formação artificial d'estes principios; sendo entretanto provavel poderem elles ser engendrados

por meio do hydrureto de hexylena, ou dos compostos propylicos duas vezes condensados.

III — Trez são os grupos, em que se acha dividida a familia dos assucares; segundo pertencer o principio assucarado á mannita, á glycose ou á saccharose, consideradas typos, elle apresentará tambem propriedades differentes.

BOTANICA E ZOOLOGIA

Qual é a melhor classificação em zoologia?

I — Não ha sciencia em que as classificações tenham maior utilidade practica do que na historia natural.

II — Os systemas artificiaes, por isso que são arbitrarios, são inferiores aos methodos naturaes.

III — Sob este ultimo ponto de vista, a divisão zoologica dada pelo sr. Milne Edwards preenche de algum modo as condições de uma bôa classificação.

PHARMACIA

Qual é o processo mais vantajoso para a preparação do vinho chalybeado ou ferreo?

I — Na preparação do vinho ferreo o emprego dos vinhos tinctos e dôces é contra-indicado.

II — Sendo a base medicamentosa d'esta formula pharmaceutica o tartrato ferroso-potassico, resultante da acção da limalha de ferro sobre o bitartrato de potassa dos vinhos brancos, é claro que a proporção de ferro dissolvida será tanto maior, quanto o vinho empregado fôr mais rico d'este ultimo sal.

III — Si é verdade, pois, que os effeitos d'este medicamento variam, preferimos com razão o processo de Soubeiran, que consiste na addição do tartrato ferroso-potassico sêcco ao vinho branco.

MEDICINA LEGAL

Intervallos lucidos

I — Os intervallos lucidos consistem na suspensão absoluta, inda que temporaria, das manifestações e caracteres das alterações psychicas.

II — Como phases suspensivas da loucura periodica, as intermit-

tencias lucidas deixam de apresentar-se em certas formas de affecções mentaes.

III — Importa e muito ao medico-legista determinar com o maior criterio o estado lucido da intelligencia de um alienado. Em taes circumstancias o individuo conhece o valor moral de seus actos, e si a sua execução é contraria ao direito, elles lhe são imputaveis ; ora a imputação de um facto obriga-nos a responder por elle : logo a responsabilidade.

SECÇÃO DE SCIENCIAS CIRURGICAS

ANATOMIA DESCRIPTIVA

Qual a origem do grande sympathico ?

I — A demonstracção histologica das origens do nervo grande sympathico, sob o ponto de vista de uma decisão mathematica, é ainda um problema, cuja solução pende de estudos ulteriores.

II — A physiologia n'esta questão tem-se avantajado ás decisões micrographicas.

III — Todavia mantemos a opinião hoje corrente, que assignala ao nervo ganglionario a sua procedencia da medulla.

ANATOMIA GERAL E PATHOLOGICA

Osteogenia e regeneração ou reproducção dos ossos

I — A poliferação e organisação das cellulas do tecido conjunctivo, não só do periosteo, como do osso, da medulla, dos canaes de Havers e do tecido cellular circumvisinho, e ainda a impregnação d'estes elementos pelos saes calcareos, constituem o modo da regeneração dos ossos.

II — O tecido cartilaginoso não se transforma directamente em tecido osseo.

III — O phosphoro, segundo as recentes pesquisas de Wegner, augmenta a proliferação d'este tecido.

PATHOLOGIA EXTERNA

Podridão do hospital

I — A podridão do hospital, ou grangrena nosocomial, é um dos accidentes, que muitas vezes complicam as feridas, e cuja evolução se caracterisa não só por uma especie de mortificação dos tecidos da parte lesada, como ainda por um estado morbido do sangue.

II — Não acreditamos que semelhante molestia, embora epidemica, seja determinada por especies de organismos infinitamente pequenos, que, obrando á maneira de verdadeiros fermentos, provoquem a decomposição dos tecidos.

III — Um tratamento geral tonico e excitante a par da cauterisação da ferida pelo cauterio actual são os meios a que deve recorrer o cirurgião ; merecendo-lhe tambem attenção as medidas prophylaticas, que a hygiene prescreve.

MEDICINA OPERATORIA

Feridas intestinaes

I — O diagnostico das feridas intestinaes algumas vezes é completamente impossivel.

II — No tratamento d'estas feridas, quando os intestinos se têm conservado na cavidade abdominal, não são convenientes as tentativas de reunião ; aquellas, porem, acompanhadas de hernia podem reclamar, como meio curativo, a formação de um anus anormal ou o emprego de suturas com invaginação ou sem ella.

III — O prognostico d'estas feridas depende principalmente da extensão e posição da lesão e do estado de plenitude ou de vacuidade em que se acharem os orgãos.

PARTOS

Hemorrhagia uterina durante o delivramento, e suas indicações

I — A causa essencial das hemorrhagias no delivramento é a inercia de utero.

II — São causas predisponentes : os temperamentos sanguineo ou

lymphatico pronunciados, a força ou fraqueza da constituição, a perda em partos anteriores e a menstruação precoce e abundante.

III — As causas determinantes são : o parto muito rapido ou assaz prolongado, o volume enorme do utero, e as adherencias anomalas e parciaes da placenta.

CLINICA CIRURGICA

Abcessos por congestão e seo tratamento

I — Estamos bem longe do ensino de Boyer estatuindo que os abcessos por congestão somente resultavam da carie das vertebras.

II — A osteite, a carie, e os tuberculos de outros ossos podem promover em uma região mais ou menos distante o abcesso ossifluente.

III — O tratamento d'esses abcessos reclamam communmente os reconstituintes e os topicos estimulantes.

SECÇÃO DE SCIENCIAS MEDICAS

PHYSIOLOGIA

Funcções do hemispherio cerebral

I — Nós não conhecemos o mechanismo que é posto em acção pela intelligencia para fazer sensiveis sob a fórma de movimentos as diversas operações do espirito.

II — Ainda mais : a verdadeira physiologia exige que se nos mostre a actividade funccional dos elementos hystologicos.

III — Os hemispherios cerebraes encerram os instrumentos do pensamento ; são a séde da elaboração das impressões percebidas, e d'elles partem as incitações motrizes.

PATHOLOGIA GERAL

Da malignidade nas molestias

I — A malignidade nas molestias é um syndromo clinico.

II — A malignidade não é a consequencia de phenomenos congestivos, como affirma o sr. Bacelli.

III — Appellar para a catalyse, para os protozoarios — algas, esporos, cogumellos, vibriões e monadas — é invocar um nome, e lançar uma hypothese no dominio da sciencia.

PATHOLOGIA INTERNA

Do valor de alguns phenomenos congestivos na dothienenteria

I — São de summo valor os phenomenos congestivos na dothienenteria de Bretoneau.

II — Elles marcam duas phases n'esta molestia, offerecendo por isso um ponto de apoio legitimo e solido ás determinações da practica.

III — Taes phenomenos costumam revelar-se com intensidade em um ou mais orgãos importantes da economia, aggravando de un modo saliente a evolução typica da molestia.

MATERIA MEDICA E THERAPEUTICA

Historia natural das quinas verdadeiras e falsas

I — As quinas, vegetaes por demais preciosos, quer sob o ponto de vista da botanica, quer com relação á therapeutica, são originarias da America meridional, e pertencem todas á tribu das *Cinchoneas*, da familia das *Rubiaceas*.

II — Das quatro especies de quinas usadas na medicina, são as amarellas que encerram maior quantidade de quinina : as quinas brancas em lugar d'este alcaloide contêm aricina.

III — As quinas falsas provêm de vegetaes estranhos ao genero *Cinchona*, e não encerram nem quinina, nem cinchonina : taes são as que se extrahem do *Exosthema floribundum* e *caraïbeum*.

HYGIENE

Da acclimação

I — Si bem que o tempo dos grandes descollocamentos das massas humanas passasse, como passou o dos grandes movimentos nos elementos

da constituição geologica do globo, julgamos que as necessidades sociaes reclamam toda a consideração dos governos sobre essa questão.

II — A historia nos mostra muitas populações abalando-se e precipitando-se do um para outro paiz longinquo, sem que corresse risco a saude collectiva dos individuos.

III — A transmigração lenta e progressiva, o cruzamento das raças aborigenes, favorecem e acceleram a acclimação.

CLINICA MEDICA

Do tratamento da cyrrhose do figado

I — Affirmar a possibilidade do curativo radical da cyrrhose hepathica, seria reviver o empirismo na pathologia hodierna.

II — A indicação palliativa é a unica racional, e a practica a registra com muitos factos.

III — Esta opinião tem suas bases na analyse microscopica do figado cyrrhotico.

Bahia — Imprensa Economica — 1875